

Zeitschrift für angewandte Chemie

35. Jahrgang S. 561—568

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. VII.

13. Oktober 1922, Nr. 82

Die Bedeutung der Temperaturabhängigkeit der Viscosität für die Beurteilung von Ölen.

Von Dr. HANS VOGEL.

Leiter des Physikalischen Laboratoriums der Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G., Hamburg.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung zu Hamburg am 8. Juni 1922 in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.
(Eingeg. am 27.6. 1922)

Aus der Öltechnik hat sich in den letzten Jahren eine Olwissenschaft entwickelt, und wir haben aus den Vorträgen des Herrn Professor Vieweg und des Herrn Duffing gehört, daß diese Wissenschaft ihre Wurzeln nicht nur wie bisher in das Gebiet des Ingenieurs und des Chemikers, sondern immer tiefer in das Gebiet des Physikers erstreckt. Wenn man ein Öl auf seine Schmierereignung prüfen will, so muß man neuerdings neben der technischen und chemischen Analyse auch im weitesten Maße physikalische Methoden anwenden. Die physikalische Größe, die jedem Öltechniker, dem Kaufmann, dem Chemiker und dem Ingenieur geläufig ist, ist die Viscosität, da man diese bisher allein als maßgebend hält für die Beurteilung der Schmierereignung eines Öles. Trotzdem dieser Begriff wohl der älteste ist, den die Öltechnik aus der Physik übernommen hat, herrscht gerade über seine physikalische Bedeutung die größte Unklarheit. Aus alter Tradition hält man noch heute an den technischen Zähigkeitsgraden fest (Engler, Redwood und Saybolt), obgleich von wissenschaftlicher Seite wiederholt darauf hingewiesen wurde, daß diese Begriffe zu verhängnisvollen Irrtümern Anlaß geben können. Die Schwierigkeit liegt jedoch darin, daß der Techniker sich nicht eher zur Einführung der absoluten Zähigkeit entschließen wird, bis man ihm einen ebenso einfachen und handlichen Apparat wie das Engler-Viscosimeter gibt, mit dem er ebenso schnell absolute Zähigkeiten messen kann. Bevor man sich zu einer grundlegenden Reform entschließen wird, muß man erst in weitesten Kreisen erkannt haben, wie bedeutungsvoll die Bestimmung der absoluten Zähigkeit eines Schmiermittels bei verschiedenen Temperaturen für seine Beurteilung ist.

Schon Osborne Reynolds hat 1886¹⁾ auf die Bedeutung dieser Frage hingewiesen. Ihm schlossen sich 1900 Archibutt²⁾ und Deeley an, die schon damals, also vor 22 Jahren, die Einführung der absoluten Zähigkeit in die Öltechnik forderten. In Deutschland haben vor allen Übbelohde und Holde im selben Sinne gewirkt, und Übbelohde erwarb sich ein großes Verdienst dadurch, daß er im Jahre 1907 Umrechnungstabellen³⁾ zur Ermittlung der absoluten Zähigkeit aus Englergraden aufstellte. Auf Grund seiner Schmierungstheorie, wonach nur die Zähigkeit maßgebend sein sollte für die Schmierereignung eines Öles, wies er auch auf die Bedeutung der Temperaturabhängigkeit der Viscosität hin, da schon kleine Schwankungen der Arbeitstemperatur einer Welle erhebliche Viscositätsänderungen des Schmiermittels im Gefolge haben. Es wurden dann mit dem Engler-Viscometer Viscositätskurven verschiedener Öle gemessen, und man fand, daß die Kurven für verschiedene Öle, selbst wenn diese bei 50° C dieselbe Viscosität hatten, einen ganz anderen Verlauf nahmen. Normann⁴⁾ hat sich mit dem Problem beschäftigt, durch welche chemischen Eigenschaften die Gestalt der Kurve bedingt sei. Darauf, daß die Kurvenform auch einen Einfluß auf die Schmierwirkung eines Öles haben kann, wurde 1914 von Gümmer hingewiesen, der am Schluß einer Arbeit: „Das Problem einer Lagerreibung“⁵⁾ folgendes sagt: „Wenn wir von zwei Ölen die Zähigkeit, also den Schubmodul — ich halte den Ausdruck Schubmodul, weil es sich um die gleiche Erscheinung handelt wie bei festen Körpern, für richtig, der Ausdruck Zähigkeitsfaktor ist ein übler Ausdruck, man sollte mit demselben aufräumen und in Zukunft den Ausdruck Schubmodul auch bei Flüssigkeiten einführen — wenn man also für zwei Öle den Schubmodul in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt, so erhält man Kurven, die außerordentlich rasch mit der Temperatur abfallen. Nicht alle Öle besitzen den gleichen Abfall des Schubmoduls mit der Temperatur, und dasjenige Öl ist im allgemeinen als das bessere anzusprechen, was den geringeren Abfall besitzt. Nun zeigen die Voltolöle, wie ich dem mir von dem Vertreter der Firma Stern-Sonneborn vorgelegten Prüfungsprotokoll der Königlichen Technischen Versuchsanstalt Licherfelde entnehme, das eben geschilderte charakteristische Verhalten: Der Schubmodul des Voltolöls ist geringer bei geringen Lagertemperaturen, und er ist höher bei höheren Lagertemperaturen als der des benutzten Konkurrenzöles. Das ist ein außerordentlicher Vorzug eines Öles: Denn wenn ich die Maschine anlasse, wobei sie sich also noch in kaltem Zustande befindet, so werde ich beim anderen Öl mit einem höheren Schubmodul die

höhere Reibung bekommen, bei der der Schubkoeffizient größer ist, während das Voltolöl einen geringeren Schubmodul ergibt und umgekehrt hat das Voltolöl, wenn das Lager im Dauerbetriebe sich erwärmt, eine günstigere Schmierkraft, es bildet sich ein größerer Abstand zwischen der Welle und der Lagerschale als bei den Konkurrenzölen; insbesondere wird also der Eintritt in das Gebiet der halbfüssigen Reibung hinausgeschoben“.

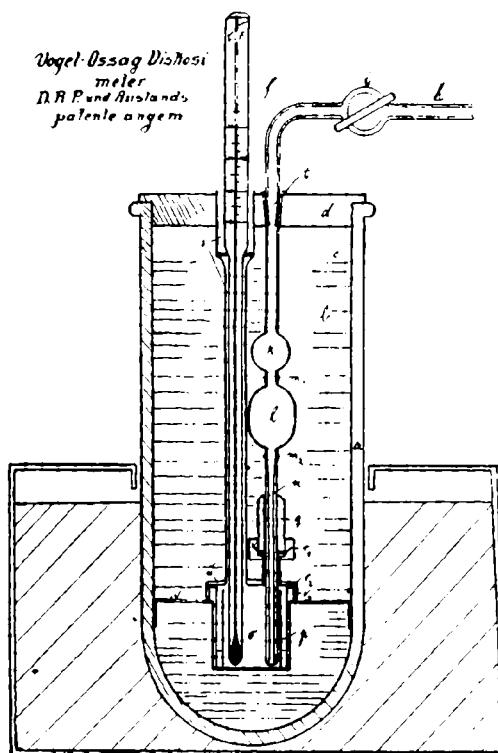
Gümmer kam zu dieser Bemerkung durch die Diskussion mit Professor Schlesinger, der in einer später mit Kurzberichten veröffentlichten Arbeit⁶⁾ auf das merkwürdige Verhalten der Voltolöle hingewiesen hatte, daß diese auf der Drehbank ein geringes Reibungsmoment zeigten, als Mineralöle derselben Viscosität. Diese Voltolöle, von denen hier gesprochen wird, sind hochwertige Schmiermittel, die von den Ölwerken Stern-Sonneborn A. G. in den Deutschen Voltolwerken Potschappel bei Dresden nach einem besonderen Verfahren durch elektrische Polymerisation hergestellt werden. Später hat Biel⁷⁾ durch die Schlesingersche Arbeit angeregt, die Reibung in Gleitlagern bei Verwendung von Voltolölen untersucht und ist zu ähnlichem Resultat gekommen.

Der Anlaß vorliegender Arbeit war nun die Aufgabe, die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Voltolölen mit der anderer Öle durch physikalische Messungen zu vergleichen. Hier ergab sich zunächst die Schwierigkeit der verschiedenen Maßsysteme der Wissenschaft und Technik. Ich entschloß mich, bei meinen Messungen und Berechnungen nur die absolute Zähigkeit in Betracht zu ziehen. Was die Benennung der absoluten Zähigkeit betrifft, so möchte ich bei dieser Gelegenheit auf einen sehr praktischen Vorschlag hinweisen, den Deeley und Parr 1913⁸⁾ gemacht haben und für den sich auch Norlin⁹⁾ in Schweden eingesetzt hat. Diese Autoren bezeichnen die Einheit der absoluten Zähigkeit im C-G-S-System mit einer Poise nach dem Physiker Poiseuille. Rüböl bei 19° hat etwa die absolute Zähigkeit $\eta = 1 \text{ Poise} [\text{cm}^{-1} \text{ g/sec.}^{-1}]$. Für Wasser von 20,2° C ist $\eta = 0,01 \text{ Poise}$. Aus diesem Grunde hat man für 1_{100} Poise ein neues Maß, eine Zentipoise eingeführt. Wasser von 20,2° hat also die Zähigkeit 1 cp, Rüböl von 19° dementsprechend 100 cp. Die Einführung dieser Einheit hat den Vorteil, daß, wenn man die Zähigkeit eines Schmiermittels in Zentipoise angibt, man gleichzeitig ein Maß dafür hat, wievielmal so zähe das Öl wie Wasser von 20,2° C ist. Dieses Maß hatte wohl auch Engler bei der Konstruktion seines Viscosimeters vorgeschwebt, jedoch wissen wir, daß die Englergrade mit dieser Zahl kaum etwas zu tun haben, denn Rüböl von 100 cp hat nur etwa 12,5° Englergrade. Im folgenden werden alle Angaben der Zähigkeit in Zentipoise gemacht.

Die zweite Frage war die, eine einfache Versuchsmethode auszuarbeiten, mit der man schnell die Temperaturabhängigkeit der Viscosität ermitteln konnte. Die Frage wurde zugleich auch von dem Gesichtspunkte aus bearbeitet, daß der Apparat Verwendung im technischen Laboratorium finden sollte. Für die Messung der Temperaturabhängigkeit ließ sich weder das Übbelohdesche noch das Ostwaldsche Viscosimeter ohne weiteres verwenden, da die Ausdehnung der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen erst ausgeschaltet werden müßte. Das Dallwitz-Duffingsche Viscosimeter war mir bei Beginn der Arbeit nicht bekannt. So versuchte ich das Ostwaldsche Viscosimeter so zu modifizieren, daß die Ausdehnung der Flüssigkeit bei Temperaturerhöhung automatisch ausgeschaltet wurde und man mit einer Füllung die ganze Temperaturkurve aufnehmen konnte. Ferner versuchte ich den Apparat dadurch stabiler zu machen, daß ich ihn im wesentlichen aus Metall konstruierte. Ich habe nun den Apparat zusammen mit den Ölwerken Stern-Sonneborn so weit durchkonstruiert, daß wir ihn demnächst in den Handel bringen werden (Fig. 1). Der Apparat mißt nun nicht direkt η in Zentipoise, sondern, da die Flüssigkeit durch ihr eigenes Gewicht ausfließt, $\frac{\eta}{s}$, wo s ihr spezifisches Gewicht ist. Man braucht also die Angaben des Apparates nur mit dem spezifischen Gewicht der Temperatur zu multiplizieren, um η in Zentipoise zu erhalten. Über die Abhängigkeit des spezifischen Gewichts der Schmiermittel von der Temperatur liegen Tabellen vor, so daß man nur das spezifische Gewicht bei irgendeiner Temperatur zu kennen braucht, das ja von jedem Öl stets bestimmt werden muß. Es ist aber in einem Zusatzpatent auch die Möglichkeit vorgesehen, durch eine Druckvorrichtung η direkt mit diesem Apparat zu messen. Da die Apparatur dadurch jedoch bedeutend komplizierter würde, und auch größere Fehlerquellen hineingebracht werden würden, haben wir auf diese Ausführung vorläufig verzichtet. Daß der Apparat $\frac{\eta}{s}$ mißt, hat andererseits den Vorteil, daß man aus dieser Angabe leicht die technischen Zähigkeitsgrade eines Viscosimeters vom Engler-

¹⁾ Phil. Transact. R. Soc. of London 1886.²⁾ Journal of the Soc. of Chem. Industry. Vol XI. Nr. 24 S. 287 [1921].³⁾ Übbelohde, Tabellen zum Englerschen Viscosimeter. 2. Aufl. Leipzig 1918.⁴⁾ Chem. Umschau, Heft 21, S. 216 [1920].⁵⁾ Monatsblätter des Berl. Bezirksvereins des V. D. J. S. 27 [1920].⁶⁾ Schmierölprüfung für den Betrieb. Werkstatt Technik, Heft 1—3 [1916].⁷⁾ Ztschr. des V. d. J., S. 449 [1920].⁸⁾ Archibutt I. c.⁹⁾ Norlin: Smörningsproblem, Stockholm, S. 54 [1921].

ableiten kann. Es wurde nämlich durch vergleichende Messungen mit chemisch reinen Substanzen von bekannter absoluter Zähigkeit festgestellt, daß die Umrechnungsformel von Ubbelohde im Turbulenzgebiet und bei verschiedenen Temperaturen ungenaue Werte liefert.

Fig. 1. (cr. $\frac{1}{3}$ nat. Größe)

Es ist uns nun gelungen, eine allgemeine Umrechnungsformel für jedes Viscosimeter vom Engertyp aufzustellen. Diese Formel lautet:

$$\frac{\eta}{s} = (a \cdot \tau) \cdot \left(a - \frac{1}{\tau} \right) \cdot f(t)$$

oder kürzer: $\frac{\eta}{s} = a \left(1 - \frac{1}{\tau} \right) \cdot f(t)$,

η = absolute Zähigkeit in Zentipoise,

s = spezifisches Gewicht bei der Temperatur t ,

a = Apparatzkonstante,

τ = Verhältnis von Ausflußzeit des Oles zur Ausflußzeit von Wasser bei $20,2^\circ C$,

$f(t)$ = Temperaturgang des technischen Viscosimeters.

Das erste Glied $a \cdot \tau$ ist der Ausdruck für das Poiseuillesche Gesetz, das zweite Glied $a - \frac{1}{\tau}$, bedeutet die Turbulenzkorrektion und das dritte Glied $f(t)$ die Temperaturkorrektion des Viscosimeters. Das zweite Glied wird für große Werte von τ schnell = 1. Ist das Viscosimeter turbulenzfrei, so ist $a = 1$.

Englergrade mit Vogel-Ossag-Viscosimeter bestimmt von Dr. F. Frank und Dr. Meyerheim.

Öl	$t^\circ C$	Zeit (sek)	$\frac{\eta}{s}$	Engler (Tabelle)	Engler (direkt)	$\Delta \%$
A.	20	476	163	22,88	22,76	+ 0,5
	35	196	67,1	9,20	8,99	+ 2,3
	50	94,6	32,4	4,53	4,38	+ 3,3
	65	51,9	17,8	2,70	2,67	+ 1,1
	80	34,2	11,7	2,01	1,98	+ 1,5
B.	20	96,2	32,9	4,68	4,71	- 0,7
	35	51,5	17,6	2,70	2,76	- 2,2
	50	31,8	10,8	1,94	2,00	- 3,0
	65	19,4	6,66	1,55	1,67	- 7,5
	80	14,2	4,85	1,39	1,41	- 1,5
C.	20	463	168,5	22,10	21,49	+ 3,0
	35	197,6	67,6	9,31	9,45	- 1,6
	50	99,4	34,0	4,75	4,94	- 3,9
	65	59,4	20,8	3,00	3,02	- 0,7
	80	37,6	12,8	2,13	2,20	- 3,6

Tabelle 1.

Auf Grund dieser Formel, die für Flüssigkeiten von $s = 0,6$ bis 1,5 eine sehr gute Übereinstimmung mit der Erfahrung zeigt, wurden Tabellen für das Engler-Redwood-, Saybolt- und Holde-Viscosimeter aufgestellt. Diese Tabellen werden dem Viscosimeter beigegeben, so daß man es in der Hand hat, mit diesem Viscosimeter mit nur 15 ccm Öl jeden gewünschten technischen Zähigkeitsgrad zu bestimmen. Daß der Apparat sich auch hierfür eignet, geht aus Messungen hervor, die Dr. Frank und Dr. Meyerheim mit dem Apparat ausgeführt haben (Tabelle 1).

Nachdem ich mich durch Messungen am Anilin überzeugt hatte, daß der Apparat turbulenzfrei und ohne Temperaturgang arbeitet, habe ich die Temperaturkurve der Viscosität einiger Öle, besonders einiger Voltölöle aufgenommen.

Für chemisch definierbare Flüssigkeiten habe ich kürzlich ein Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viscosität aufgestellt, über das ich auf dem Physikertag in Jena 1921¹⁰) Näheres ausgeführt habe. Ich konnte schon damals feststellen, daß dieses Gesetz auch mit großer Exaktheit für Öle gilt, und es gewinnt damit für die Frage dieser Arbeit eine ganz besondere Bedeutung. Ich muß daher kurz darauf eingehen. Fig. 3 zeigt das Schema einer Viscositätskurve. Als Koordinaten sind Temperatur einerseits und Logarithmus der absoluten Zähigkeit in Zentipoise andererseits aufgetragen. Es hat sich nun gezeigt, daß die Kurven in diesem Koordinatensystem für alle Flüssigkeiten gleichseitige Hyperbeln ergeben, deren Koordinatenanfangspunkte parallel verschoben sind, und zwar auf der Temperaturachse um t_∞ , das ist die Temperatur, für die $\eta = \infty$ wird, und auf der $\lg \eta$ -Achse um $\lg \eta_\infty$, wo η_∞ die Grenzwert der Zähigkeit für $t = \infty$ ist. Die Formel wird am bequemsten folgendermaßen beschrieben:

$$\frac{1-t_1}{\eta_1} = \eta_\infty \frac{1-t_\infty}{t_1 - t_\infty}$$

Drückt man η in Zentipoise aus, so ist t_1 die Temperatur, bei der das Öl so zäh ist, wie Wasser von $20,2^\circ C$ oder kurz die Wasserflüssigkeits-

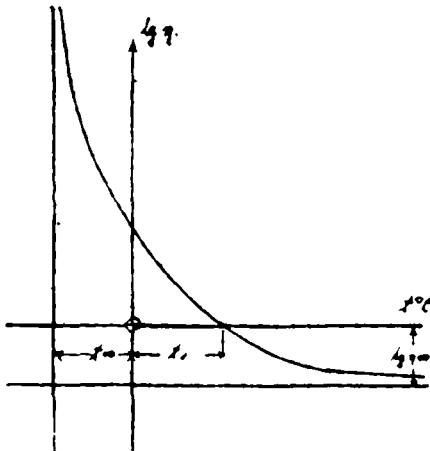


Fig. 2.

temperatur des Öles; bei t_∞ wird die Viscosität unendlich und das Fließvermögen gleich Null. Der Punkt kann also als Nullpunkt der Fluidität bezeichnet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Flüssigkeiten ist auch von anderer Seite wiederholt in einer mathematischen Form gebracht worden, jedoch meines Wissens ohne Erfolg. Nur die Formel Schwedehims¹¹⁾ zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, jedoch sieht man keine physikalische Bedeutung der Konstanten; die Formeln Ohlschlägers¹²⁾ und Gumbels¹³⁾ führen zu falschen Ergebnissen. Ich will jedoch hierauf jetzt nicht näher eingehen, sondern kurz zeigen, welche Bedeutung die Formel für die Öltechnik hat. Wir können nämlich jetzt quantitativ ausdrücken, ob eine Kurve steil ist oder nicht. Wie man in Fig. 2 sehen kann, wird nämlich die Kurve um so flacher, je weiter t_1 und t_∞ auseinanderliegen. Je größer also die Differenz $t_1 - t_\infty$ ist, ein desto besseres Schmiermittel ist das Öl. Ich habe nun $t_1 - t_\infty$ für 14 verschiedene Öle festgestellt. Das wird in der Praxis so gemacht, daß man die absoluten Zähigkeiten bei drei möglichst weit auseinanderliegenden Temperaturen mißt und dann aus den drei Werten durch Rechnung die Größen η_∞ , t_1 , t_∞ ermittelt. Durch diese drei Größen ist dann die ganze Viscositätskurve eindeutig bestimmt. Die Rechnung ist zwar etwas umständlich, aber die Zwischenpunkte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messung. Vielleicht läßt

¹⁰⁾ H. Vogel, Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viscosität von Flüssigkeiten, Phys. Ztschr., S. 646–646 [1921].

¹¹⁾ Chem. Ztg. 5, 41 ff. [1921].

¹²⁾ Ztschr. d. V. D. I. 62, 422 [1918].

¹³⁾ Forschungsarbeiten des V. D. I. 224, 1.

sich später die Rechnung durch ein graphisches Verfahren ersetzen. Aus vorliegender Tabelle (Tabelle 2) ersieht man, daß, wenn man von den Voltolen absieht, Rüböl die flachste Viscositätskurve hat. Durch das Voltolisieren tritt noch eine weitere Verflachung der Kurve ein, während $t_1 - t_\infty$ bei Rüböl 425° beträgt, erreicht diese Differenz bei voltoliertem Rüböl 1308° . Ferner sieht man, daß das Voltolgleitöl 14 bei einer Zähigkeit von 9,5 Engler bei 50° eine ebenso flache Kurve wie das Rüböl hat. Die Kurve des Voltolgleitöls 13 ist noch flacher. Die Öle 6—9 haben bei 50° alle dieselbe Engler-Viscosität 6,8, die Öle 9—14 gleichfalls, und zwar 9,5 Engler. Ich habe diese beiden Öl-

$$\eta_t = \eta_\infty \frac{t - t_1}{t - t_\infty}$$

η_∞ = Grenzviscosität für $t = \infty$,
 t_1 = Wasserflüssigkeitspunkt,
 t_∞ = Temperatur, für die $\eta = \infty$ wird (Nullpunkt der Fluidität).

Nr.	Öl	$\eta_\infty \cdot 10^2$	t_1	t_∞	$t_1 - t_\infty$
1	Ölsäure	0,298	+ 178°	- 236°	414°
2	Voltolisierte Ölsäure	1,669	+ 276°	- 136°	412°
3	Rüböl	9,470	+ 300°	- 125°	425°
4	Voltolisiertes Rüböl	40,760	+ 1190°	- 118°	1308°
5	Rizinusöl	3,262	+ 267°	- 103,5	370
6	Amerikan. Mineralöl 6,8 b/50	6,083	+ 223	- 78	301
7	Voltol I 6,8 b/50	6,268	+ 239	- 87	326
8	Voltol II 6,8 b/50	6,248	+ 276	- 113	389
9	Voltol III 6,8 b/50	4,111	+ 266	- 134	400
10	Amerikan. Mineralöl (Raffinat) 9,5 b/50	4,708	+ 225,5	- 78,5	304
11	Voltol I 9,5 b/50	7,279	+ 248,5	- 75,5	324
12	Voltol II 9,5 b/50	6,679	+ 259,4	- 86,6	346
13	Voltol III 9,5 b/50	15,141	+ 363	- 93	456
14	Voltol IV, 9,5 b/50	2,303	+ 271,5	- 152,5	424

Tabelle 2.

gruppen nochmals in besonderen Kurven aufgetragen (Figg. 3 und 4). Man kann hieraus sehen, wie man durch geeignete Voltolisierung Öl schaffen kann, dessen Viscositätskurve die des Rübols an Qualität übertrifft. Die praktische Bedeutung dieser flachen Kurve liegt darin, daß man:

1. bei niedriger Lagertemperatur Reibungsarbeit spart,
2. bei höherer Temperatur Sicherheit gegen ein Abreißen des Schmierfilms und Eintreten der trockenen Reibung hat,
3. daß man sich ohne Gefahr dem Reibungsminimum weiter nähern darf als bei einem Öl mit steiler Kurve.

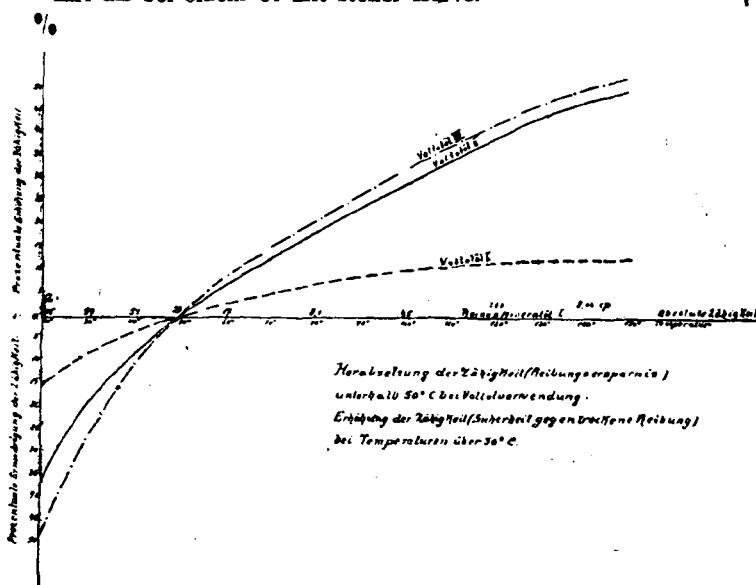


Fig. 3.

Man hat in letzter Zeit viel darüber geschrieben, welche der physikalischen Konstanten eines Öles die Schmiereigenschaften bedingen — nach Ubbelohde ist nur die absolute Zähigkeit bei der Lagertemperatur maßgebend. Von Dallwitz-Wegener hält die Lenardkraft für die entscheidende Konstante. In England mißt man jetzt neben der Viscosität noch die — oiliness — eines Schmiermittels. An anderer Stelle wird noch von Schlüpfrigkeit und Haftfestigkeit gesprochen. Nach unserer Auffassung sind sicher folgende drei Kennzeichen maßgebend für die Beurteilung eines Schmiermittels:

1. die absolute Zähigkeit bei der Arbeitstemperatur,
2. die Temperaturabhängigkeit der absoluten Zähigkeit, die durch den Wasserflüssigkeitspunkt und Nullpunkt der Fluidität des Öles gekennzeichnet wird,
3. die molekularen Kräfte zwischen Öl und Lagermetall.

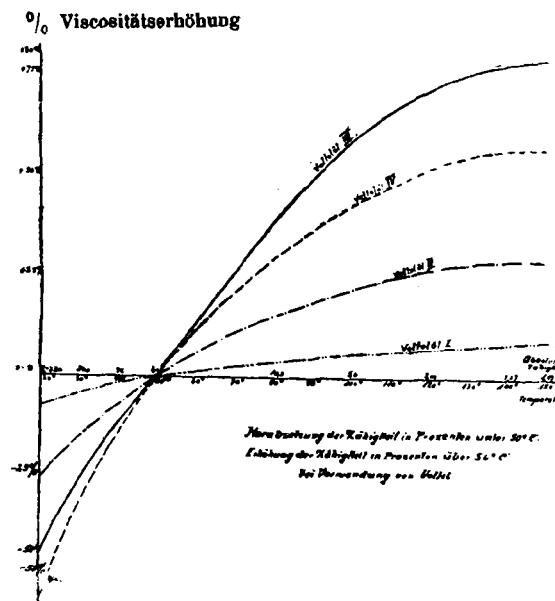


Fig. 4.

Ob zu diesen drei Kennzeichen noch andere hinzutreten, wird man erst entscheiden können, wenn eine exakte Theorie des Schmierfilms vorliegt, und wenn man die in den dünnsten Schichten des Films herrschenden lokalen Temperaturen schätzen und die auftretenden Drücke berechnen kann.

[A. 167.]

Über die elektrometrische Endpunktbestimmung.

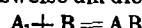
Von ERICH MÜLLER, Dresden.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung zu Hamburg am 9. Juni 1922 in der Fachgruppe für analytische Chemie.

(Eingeg. 6./7. 1922.)

Bei der allgemein üblichen Maßanalyse bestimmen wir einen in Lösung befindlichen Bestandteil durch eine Lösung eines zweiten Bestandteils genau bekannten Gehaltes, der mit dem ersten in einem genau bekannten Verhältnis reagiert.

Handelt es sich beispielsweise um die allgemeine Titrationsreaktion

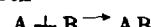


so stellen wir zur Bedingung für ihre Verwendung,

1. daß es sich um eine vollständig verlaufende Reaktion handelt,
2. daß wir im Besitze eines Mittels, eines Indikators sind, der das Verschwinden von A oder das Auftreten von B anzeigt.

Strenggenommen kann ein solches Verfahren nie genau sein, denn da eben erst ein Überschuß von B A verschwinden läßt, werden wir in der Regel übertitrieren.

Genau besehen gibt es ja keine vollständig verlaufende Reaktion. Wir müssen deshalb schreiben



und die Titration ist zu Ende, wenn ich A und B in molarem Verhältnis zusammengebracht habe. Da sie in diesem Verhältnis reagieren, so müssen auch die wegen der Unvollständigkeit der Reaktion verbleibenden Reste im molaren Verhältnisse stehen. D. h. die Titration ist zu Ende, wenn $C_A = C_B$ ist. Ein scharfer Indikator wird mithin der sein, der den Eintritt dieses Zustandes anzeigt. Einen solchen besitzen wir in dem elektrochemischen Potential des Vorgangs, der sich bei der Titration abspielt, sofern es sich um Ionenreaktionen handelt, und diese Tatsache bildet die Grundlage der elektrometrischen Maßanalyse.

Ich bin von dem Vorstand der Fachgruppe für analytische Chemie aufgefordert worden, über die Endpunktbestimmung bei der elektrometrischen Maßanalyse zu referieren, und teile den Stoff in vier Teile:

1. Was verstehen wir unter dem elektrochemischen Potential eines Vorgangs?
2. Inwiefern ist dasselbe geeignet, den Endpunkt bei einer Titration anzugeben?
3. Wie läßt sich das Potential des Endpunktes bestimmen?
4. Welche Methoden der elektrometrischen Endpunktbestimmung können für die Maßanalyse praktisch verwendet werden?