

## Über die Bedeutung und die Ermittlung der potentiellen Acidität

von KURT TÄUFEL und CARL WAGNER.

Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München.

(Eingeg. 17. August 1926.)

### I. Die Äquivalentkapazität.

Ein tieferes Verständnis für die Methoden der Neutralisationsanalyse wurde durch den Ausbau unserer Vorstellungen über die Konstitution wässriger Lösungen auf Grund der elektrolytischen Dissoziationstheorie möglich. Insbesondere erlangte man einen Einblick in die Wirkungsweise der Indikatoren, deren Färbung eine Funktion der Wasserstoffionkonzentration ist (Wi. Ostwald). Das Wesen der acidimetrischen Titration besteht darin, eine Lösung, die Wasserstoffion oder wasserstoffionenspaltende Stoffe (z. B.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) enthält, mit Lauge bis zum Äquivalenzpunkt zu versetzen. Die alkalimetrische Titration läuft darauf hinaus, zu einer Lösung, die wasserstoffionenaufnehmende Stoffe (z. B.  $\text{OH}'$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_3''$ ) enthält, die äquivalente Menge Säure zu geben<sup>1)</sup>. Nach den Gesetzen der chemischen Massenwirkung ändert sich während der Titration durch Zugabe von Säure oder Lauge die Wasserstoffionkonzentration. Die Aufgabe des Indicators besteht nun darin, die Erreichung der beim Äquivalenzpunkt herrschenden Wasserstoffionkonzentration und damit auch den Endpunkt der Titration anzuzeigen.

Eingehende Arbeiten über die Theorie der acidimetrischen und alkalimetrischen Titrationen verdankt man vor allem A. A. Noyes<sup>2)</sup> sowie N. Bjerrum<sup>3)</sup>. Auf Grund rechnerischer Überlegungen über die beim Äquivalenzpunkt herrschende Wasserstoffionkonzentration wird festgestellt, was man titrieren kann, wie man titrieren soll und welche Genauigkeit man erwarten darf. Einen raschen und anschaulichen Überblick über diese Punkte geben die in neuerer Zeit angewandten graphischen Darstellungen, die sogenannten Titrationskurven<sup>4)</sup>. Diese erhält man dadurch, daß man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem als Ordinate den Wasserstoffexponenten  $p_H$  (negativer Logarithmus der Wasserstoffionkonzentration) und als Abszisse die zu 1 l der Lösung zugegebene Menge starker Lauge (positive Richtung) bzw. starker Säure (negative Richtung) in Äquivalenten aufträgt<sup>5)</sup>. Vielfach trägt man auf der Abszisse auch unmittelbar die Anzahl Kubikzentimeter der zugesetzten Titrierflüssigkeit auf; um auf Äquivalente umzurechnen, braucht man nur mit der Normalität der

Titrierflüssigkeit zu multiplizieren und durch das Volumen der zu titrierenden Lösung (in Kubikzentimeter) zu dividieren.

Die charakteristischen Kurven für die Titration von  $\frac{1}{10}$  n-Salzsäure, von  $\frac{1}{10}$  n-Essigsäure sowie von  $\frac{1}{10}$  n-Phenol mit Alkalilauge sind in Fig. 1 wiedergegeben. Obwohl gleiche Mengen titrierbarer Säure vorliegen, ändert sich der Wasserstoffexponent während der Titration in ganz verschiedener Weise. In den beiden ersten Fällen erfolgt ein überaus steiler Anstieg der Kurven

Titrationen von 0,1 n-Salzsäure, 0,1 n-Essigsäure und 0,1 n-Phenol mit Alkalilauge.

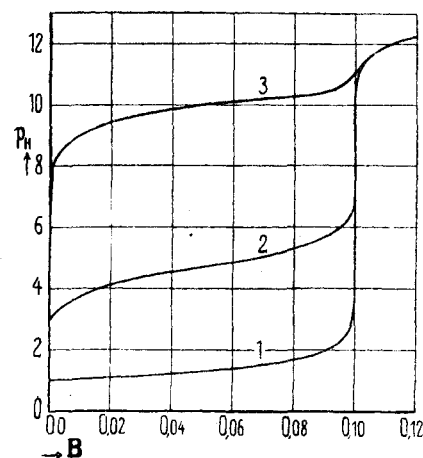


Fig. 1.

Erläuterung: B = Anzahl Äquivalente Alkalilauge in 1 Liter.

Kurve 1: Salzsäure + Alkalilauge

„ 2: Essigsäure + Alkalilauge

„ 3: Phenol + Alkalilauge.

(sogenannter  $p_H$ -Sprung) beim Äquivalenzpunkt, und zwar bei der Neutralisation der Salzsäure von etwa  $p_H=4$  bis  $p_H=10$ , bei Essigsäure dagegen von etwa  $p_H=8$  bis  $p_H=10$ . Im Falle des Phenols ist jedoch beim Äquivalenzpunkt kein  $p_H$ -Sprung, sondern nur eine eben merkliche Aufbiegung der Kurve zu erkennen. Jenseits des Äquivalenzpunktes fallen die Kurven zusammen, da neben dem praktisch vollständig dissoziierten Alkalisalz nur freie Alkalilauge vorhanden ist. Wie aus den Kurven hervorgeht, sind bei der Titration von Salzsäure Indikatoren geeignet, deren Umschlags- $p_H$  innerhalb der Grenzen  $p_H=4$  bis 10 liegt, während für die Essigsäure nur solche in Betracht kommen, deren Farbumschlag zwischen  $p_H=8$  bis 10 erfolgt. Eine acidimetrische Bestimmung von so schwachen Säuren wie Phenol ist nur unter besonderen Bedingungen möglich, wie später noch näher auszuführen ist.

Weiterhin ist in Fig. 2 die Titrationskurve der Weinsäure als Beispiel einer zweibasischen Säure wiedergegeben. Diese Kurve ähnelt derjenigen einer einbasischen Säure. Da die Dissoziationskonstanten in erster und zweiter Stufe etwa von derselben Größenordnung sind ( $K_1=9,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_2=2,8 \cdot 10^{-5}$ ), tritt nach Zusatz der halben Laugenmenge, d. h. nach Bildung des sauren Tartrates, kein  $p_H$ -Sprung auf.

Anders verhalten sich dagegen, wie Fig. 3 zeigt, Phosphorsäure und Kohlensäure, deren Dissoziationskonstanten für die verschiedenen Stufen weit auseinanderliegen:

<sup>1)</sup> Vgl. J. N. Brönsted, Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen. Rec. trav. chim. Pays-Bas 42, 718 [1923].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 815 [1910].

<sup>3)</sup> Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen, Samml. Chem. u. Chem.-Techn. Vorträge, 21, Heft 1/3. Stuttgart 1914.

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. J. M. Kolthoff, Der Gebrauch der Farbindikatoren. 2. Aufl., Berlin 1923. — L. Michaelis, Die Wasserstoffionkonzentration I. 2. Aufl., Berlin 1922. — A. Thiel, Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. Ztschr. anorg. Chem. letzte Jahrgänge.

<sup>5)</sup> Das Volumen der Lösung soll durch den Zusatz der Lauge bzw. Säure praktisch nicht verändert werden.

	$K_1$	$K_2$	$K_3$
Phosphorsäure	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Kohlensäure	$3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-11}$	—

Bei der Neutralisation treten nach Bildung des primären bzw. sekundären Phosphates sowie des primären Carbonates charakteristische  $p_H$ -Sprünge auf. Die Titrationskurven zwischen den einzelnen  $p_H$ -Sprüngen können jeweils als solche einer einbasischen Säure aufgefaßt

Titrationkurve von 0,05 m-Weinsäure mit Alkalilauge.

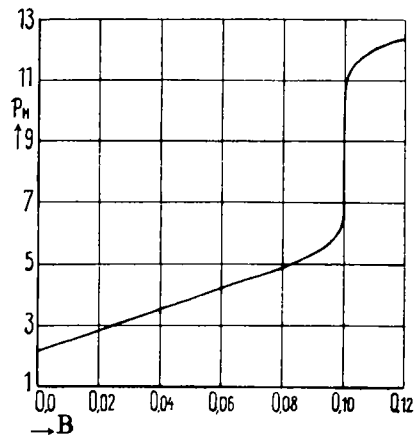


Fig. 2.

Erläuterung: B = Anzahl Äquivalente Alkalilauge in 1 Liter.

werden. Der  $p_H$ -Sprung nach der vollständigen Neutralisation ist bei der Kohlensäure nur schwach ausgebildet, bei Phosphorsäure nicht vorhanden, da die Säuredissoziationskonstanten in der letzten Stufe sehr klein sind.

Titrationkurve von 0,05 m-Phosphorsäure und 0,05 m-Kohlensäure mit Alkalilauge.

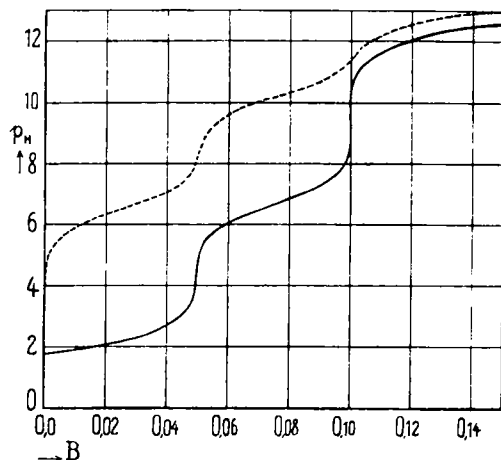


Fig. 3.

Erläuterung: B = Anzahl Äquivalente Alkalilauge in 1 Liter.  
— Phosphorsäure + Alkalilauge  
--- Kohlensäure + Alkalilauge.

In Fig. 4 ist ferner die Titrationskurve des Glycylglycins als Beispiel eines Ampholyten wiedergegeben. Diese Kurve kann als Titrationskurve des sauren Salzes einer zweibasischen Säure mit sehr verschiedenen Dissoziationskonstanten aufgefaßt werden, worauf schon M. Koppel und K. Spiro<sup>6)</sup> hingewiesen haben.

Aus den im vorstehenden mitgeteilten Titrationskurven geht hervor, daß die Erreichung des Äquivalenzpunktes durch einen sogenannten  $p_H$ -Sprung gekennzeichnet ist, sofern die Säuredissoziationskonstante des betreffenden Stoffes nicht zu klein ist. Bei den mehrbasischen Säuren mit ausgeprägt verschieden stark

<sup>6)</sup> Biochem. Ztschr. 65, 409 [1914].

saurem Charakter der verschiedenen Dissoziationsstufen, z. B. Phosphorsäure und Kohlensäure, treten mehrere  $p_H$ -Sprünge auf. Dies gibt die Möglichkeit, nicht allein die Gesamtmenge der vorhandenen Säuren zu bestimmen, sondern auch hinsichtlich ihrer Stärke zu differenzieren. Man kann z. B. Phosphorsäure als einbasische wie als zweibasische und unter geeigneten Bedingungen auch als dreibasische Säure titrieren.

Titrationkurve von 0,05 m-Glycylglycin mit Alkalilauge.

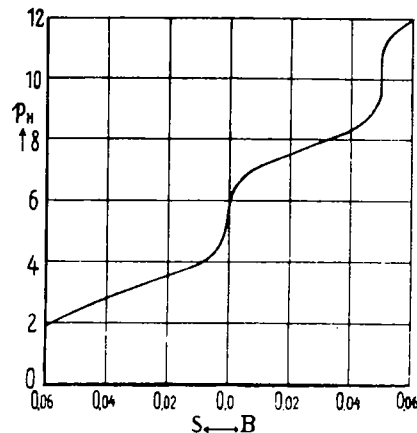


Fig. 4.

Erläuterung: B = Anzahl Äquivalente Alkalilauge in 1 Liter.  
S = Anzahl Äquivalente Salzsäure in 1 Liter.

In analoger Weise lassen sich die einzelnen Komponenten von Säuregemischen mit sehr verschiedenen Dissoziationskonstanten acidimetrisch bestimmen. Es treten auch hier verschiedene  $p_H$ -Sprünge auf. In Fig. 5

Titrationkurve eines äquimolekularen Gemisches von 0,05 n-Salzsäure und 0,05 n-Essigsäure mit Alkalilauge.

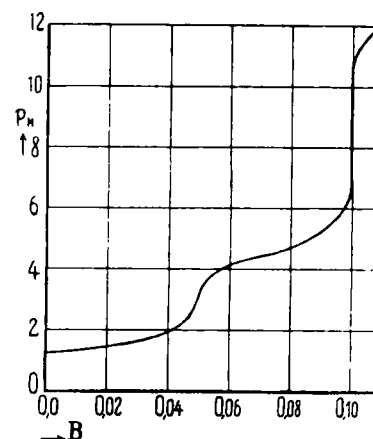


Fig. 5.

Erläuterung: B = Anzahl Äquivalente Alkalilauge in 1 Liter.

ist die Titrationskurve eines Gemisches von Salzsäure (praktisch vollständig dissoziiert) und Essigsäure ( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) wiedergegeben. Das Zustandekommen dieser Kurve wird verständlich, wenn man sie als Additionskurve derjenigen der einzelnen Komponenten auffaßt, wie dies in Fig. 6 durchgeführt ist. Die Kurve 1 veranschaulicht den funktionellen Zusammenhang zwischen dem Wasserstoffexponenten  $p_H$  und der Wasserstoffionkonzentration:

$$p_H = -\log [H] \quad (1)$$

Da die Salzsäure als praktisch vollständig dissoziiert angesehen werden kann, gibt diese Kurve gleichzeitig die Abhängigkeit der Konzentration der freien Salzsäure vom  $p_H$ -Wert der Lösung wieder. In analoger Weise ver-

anschaulicht die Kurve 3 den Zusammenhang zwischen dem  $p_H$ -Wert und der Hydroxylionkonzentration bzw. der Konzentration an freier Alkalilauge, da diese ebenfalls als praktisch vollständig dissoziiert anzusehen ist. Aus der Gleichung für das Ionenprodukt des Wassers:

$$[H'] \cdot [OH'] = K_w \quad (2)$$

folgt:

$$p_H = -\log K_w + \log [OH'] \quad (3)$$

Einzelkurven für die Titration eines äquimolekularen Gemisches von 0,05 n-Salzsäure und 0,05 n-Essigsäure mit Alkalilauge.

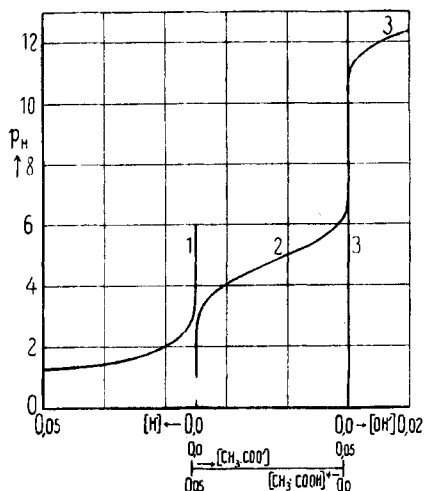


Fig. 6.

Die Kurve 2 zeigt den Zusammenhang zwischen dem  $p_H$ -Wert und den Konzentrationen des dissoziierten und undissoziierten Anteils eines wasserstoffionenspaltenden Stoffes HA. Aus der Massenwirkungsgleichung für das Dissoziationsgleichgewicht:

$$\frac{[H'] \cdot [A']}{[HA]} = K \quad (4)$$

folgt:

$$p_H = -\log K + \log [A'] - \log [HA] \quad (5)$$

Im vorliegenden Falle ist in der positiven Richtung der Abszissenachse die Acetationkonzentration, in der negativen Richtung die Konzentration der nicht dissoziierten Essigsäure aufgetragen. Die Titrationskurve eines Gemisches von Salzsäure + Essigsäure (bzw. Essigsäure + Alkaliacetat, bzw. Alkaliacetat + Alkalilauge) erhält man nun dadurch, daß man die zu gleichen Ordinatenwerten gehörigen Abszissenwerte der Einzelkurven addiert. So entsteht die in Fig. 5 gezeichnete Titrationskurve eines Gemisches von Salzsäure und Essigsäure.

Analoge Überlegungen gelten für die Titration von Systemen, die schwache Basen bzw. deren Salze enthalten. Aus der elektrolytischen Dissoziationsgleichung:

$$\frac{[BH'] \cdot [OH']}{[B]} = K' \quad (6)$$

([B] Konzentration der Base, [BH'] Konzentration des Basenkations,  $K'$  Basendissoziationskonstante) folgt durch Kombination mit der Gleichung für das Ionenprodukt des Wassers (2):

$$\frac{[H'] \cdot [B]}{[BH']} = \frac{K_w}{K'} \quad (7)$$

Gleichung (7) ist vollkommen analog gebaut wie Gleichung (4). An die Stelle der Säuredissoziationskonstante ist die Hydrolysenkonstante  $\frac{K_w}{K'}$  des Basenkations getreten. Durch Logarithmieren ergibt sich: von (7):

$$p_H = -(\log K_w - \log K') + \log [B] - \log [BH'] \quad (8)$$

Eine etwas andere Darstellung ergibt sich auf Grund folgender Überlegungen. Betrachtet man die Summe  $c = [HA] + [A']$  sowie die Wasserstoffionkonzentration als gegeben, so ist auf Grund von (4):

$$[HA] = \frac{c}{1 + \frac{K}{[H']}} \quad (9a)$$

$$[A'] = \frac{c}{1 + \frac{[H']}{K}} \quad (9b)$$

Ebenso gilt für Basen ( $c' = [B] + [BH']$ ) auf Grund von (7):

$$[B] = \frac{c'}{1 + \frac{[H'] \cdot K'}{K_w}} \quad (10a)$$

$$[BH'] = \frac{c'}{1 + \frac{K_w}{[H'] \cdot K'}} \quad (10b)$$

In einem zusammengesetzten System seien mit  $c_1, c_2, \dots, c_i$  die Konzentrationen der einzelnen Säuren (sowohl im freien als auch im gebundenen Zustand), mit  $K_1, K_2, \dots, K_i$  die zugehörigen Dissoziationskonstanten, mit  $c'_1, c'_2, \dots, c'_j$  die Konzentrationen der einzelnen Basen (frei und gebunden) und mit  $K'_1, K'_2, \dots, K'_j$  die Basendissoziationskonstanten bezeichnet. Durch Einführung der sogenannten Elektroneutralitätsbedingung (d. h. Summe der Kationäquivalente = Summe der Anionäquivalente) erhält man sodann die Gleichung:

$$[H'] + \sum_j \frac{c'_j}{1 + \frac{K_w}{[H'] \cdot K'_j}} = [OH'] + \sum_i \frac{c_i}{1 + \frac{[H']}{K_i}} \quad (11)$$

Wird dem System während der Titration starke Base in der Menge B zugesetzt, so kommt in das System das betreffende Kation herein; es tritt also in die Gleichung (11) als additives Glied auf die linke Seite. Daraus folgt als allgemeine Gleichung der Titrationskurve<sup>7)</sup>:

$$B = \frac{K_w}{[H']} - [H'] + \sum_i \frac{c_i}{1 + \frac{[H']}{K_i}} - \sum_j \frac{c'_j}{1 + \frac{K_w}{K'_j \cdot [H']}} \quad (12)$$

Sind mehrstufig dissoziierte Elektrolyte vorhanden (mehrbasische Säuren, mehrsaurige Basen, Ampholyte), so treten kompliziertere Ausdrücke unter dem Summenzeichen auf. Für zweibasische Säuren läßt sich z. B. ableiten:

$$\frac{c \left( 1 + \frac{2K_2}{[H']} \right)}{1 + \frac{[H']}{K_1} + \frac{K_2}{[H']}}$$

Dieser Ausdruck kann allerdings in vielen Fällen wesentlich vereinfacht werden. Wenn  $[H'] \gg K_2$  ist, so kann man setzen:

$$\frac{c}{1 + \frac{[H']}{K_1}}$$

Ist umgekehrt  $[H'] \ll K_1$ , so erhält man:

$$c + \frac{c}{1 + \frac{[H']}{K_2}}$$

<sup>7)</sup> Wird mit Säure titriert, so gilt derselbe Ausdruck mit negativem Vorzeichen. — Eine andere Art der Darstellung siehe bei A. Thiel, Ztschr. anorgan. Chem. **135**, 1 [1924]. — Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit erschien eine Veröffentlichung von B. Englund (Ztschr. anorgan. Chem. **158**, 359 [1926]), der gleichfalls die hier angegebene Methode anwendet und sie insbesondere für die Diskussion der Titrationskurven mehrbasischer Säuren nutzbar macht.

Diese Ausdrücke besagen nichts Anderes, als daß man bei der betreffenden Wasserstoffionkonzentration die Dissoziation in zweiter Stufe vernachlässigen, bzw. die erste Stufe als praktisch vollständig dissoziiert betrachten kann.

Auf diese Weise kann man ganz allgemein das Verhalten beliebig komplizierter Systeme während der Titration darstellen. Man konstruiert die Einzelkurven, und zwar am besten von links nach rechts fortschreitend zunächst die Kurve für den Zusammenhang zwischen Wasserstoffionkonzentration und  $p_{\text{H}}$ , sodann geordnet nach der Stärke des sauren Charakters die Kurven für den Zusammenhang zwischen dem  $p_{\text{H}}$ -Wert und den Konzentrationen des dissoziierten und des undissoziierten Anteils der einzelnen Stoffe und schließlich die Kurve für den Zusammenhang zwischen dem  $p_{\text{H}}$ -Wert und der Hydroxylionkonzentration. Die Addition der Einzelkurven ergibt dann die Titrationskurve des Systems.

Auf diese Weise ist es nicht nur möglich, auch in komplizierten Systemen die Neutralisationskurve ohne großen Aufwand an Zeit und Mühe zu konstruieren, sondern man gewinnt auch durch die Einzelkurven einen tieferen Einblick in das Verhalten jeder einzelnen Komponente während der Titration. Die eigentliche Titrationskurve des Systems gibt sich klar als eine durch Superposition entstandene Summenkurve zu erkennen. Man kann z. B. ohne weiteres aus dieser Art der Darstellung ersehen, ob in einem Gemisch von Säuren die einzelnen Komponenten nacheinander oder nebeneinander neutralisiert werden. Es hängt dies lediglich vom Verhältnis der Dissoziationskonstanten ab.

In dem in Fig. 5 behandelten Beispiel der Titration eines Gemisches von Salzsäure und Essigsäure erfolgt die Neutralisation der beiden Säuren im wesentlichen nacheinander, wie man aus den in Fig. 6 gezeichneten Einzelkurven ersieht. Infolgedessen findet sich nach Zugabe einer der vorhandenen Menge Salzsäure äquivalenten Menge Alkalilauge bei  $p_{\text{H}} \approx 3$  eine scharfe Aufbiegung der Titrationskurve. Somit ist die Titration von Salzsäure neben Essigsäure mit Alkalilauge möglich. Als Titrierexponent ist  $p_{\text{H}} \approx 3$  zu wählen. Wegen der Kleinheit des  $p_{\text{H}}$ -Sprunges muß der Titrierexponent sehr genaugetroffen werden. Man titriert daher zweckmäßig auf die Farbe einer Vergleichslösung, die soviel Essigsäure und Indicator enthält, wie beim Endpunkt der Titration vorhanden sind. Bei genauen Analysen sind der Vergleichslösung auch die beim Titrationsendpunkt vorhandenen Neutralsalze (Natriumchlorid) zuzusetzen, um den durch den sogenannten Neutralsalzeffekt bedingten Fehler zu eliminieren. Diese Methode mit Methylviolett als Indicator haben J. Brode und W. Lange<sup>8)</sup> zur Ermittlung des Gehaltes von Essig- an Mineralsäure angewandt. Neuerdings haben A. B. Clark und H. A. Lubs<sup>9)</sup> für diese Titration das Thymolsulfonphthalein als Indicator vorgeschlagen. In analoger Weise läßt sich auch Acetatation durch Titration mit Salzsäure (Titrierexponent  $p_{\text{H}} \approx 3$ ) ermitteln.

Auf ähnlichen Überlegungen beruht auch eine kürzlich von J. Tillmans und W. Luckenbach<sup>10)</sup> angegebene Methode zur Erkennung der Neutralisation von sauer gewordener Milch. J. Tillmans und W. Luckenbach zeigten, daß zwischen dem natürlichen Säuregrad<sup>11)</sup> einer Milch und der Gesamtmenge

der vorhandenen Säuren (Milchsäure, Essigsäure usw.) in freiem und gebundenem Zustande ein bestimmter empirisch festgestellter Zusammenhang besteht. Infolgedessen kann man aus der Gesamtmenge der Säuren den Säuregrad der nicht neutralisierten Milch ableiten. Der Unterschied gegenüber dem bei der Untersuchung gefundenen Säuregrad entspricht der vorher stattgefundenen Neutralisation. Zur Ermittlung der Gesamtmenge der Säuren wird folgendermaßen verfahren. Das in geeigneter Weise hergestellte Milchserum wird mit Natronlauge auf Neutralität gegenüber Phenolphthalein gebracht, so daß die in Frage kommenden Säuren als Anionen vorliegen. Sodann wird mit Salzsäure titriert. J. Tillmans und W. Luckenbach titrieren jedoch nicht bis zum Äquivalenzpunkt, sondern nur bis  $p_{\text{H}} = 3,2$  und fassen damit etwa 83–90% der vorhandenen Säuren, sofern deren Stärke gleich derjenigen der Milchsäure ( $K = 1,3 \cdot 10^{-4}$ ) angenommen wird.

Die bisher besprochenen Beispiele zeigen sämtlich beim Äquivalenzpunkt einen mehr oder weniger ausgeprägten  $p_{\text{H}}$ -Sprung. Infolgedessen ist es verhältnismäßig leicht, den Äquivalenzpunkt zu treffen, da einer Abweichung im  $p_{\text{H}}$  nur eine verhältnismäßig sehr kleine Menge Titrierflüssigkeit entspricht. Der Titrierexponent kann also innerhalb gewisser Grenzen variieren (Titrierintervall), man ist somit nicht auf einen einzigen Indicator beschränkt. Dies ist auch insofern von praktischer Bedeutung, weil die dem Äquivalenzpunkt entsprechende Wasserstoffionkonzentration von äußeren Umständen, von der Konzentration des zu titrierenden Stoffes, von anwesenden Neutralsalzen usw. abhängt. Für viele Zwecke genügt daher die Angabe eines mittleren Titrierexponenten und eines Titrierintervalles.

Auch in manchen anderen Fällen, wo kein  $p_{\text{H}}$ -Sprung auftritt, läßt sich auf titrimetrischem Wege eine wenigstens angenäherte Bestimmung einzelner Komponenten durchführen. Ein gut durchgearbeitetes Beispiel in dieser Richtung ist die Bestimmung der „freien Salzsäure“ sowie der „gebundenen Salzsäure“ im Magensaft nach L. Michaelis<sup>12)</sup>.

Da die Salzsäure zu den sogenannten starken Säuren gehört, die als praktisch vollständig dissoziiert angesehen werden können, ist offenbar die Konzentration der „freien Salzsäure“ gleichbedeutend mit der Wasserstoffionkonzentration des Magensaftes. Bei der Neutralisation kommen ferner die im Magensaft enthaltenen Peptonhydrochloride sowie Phosphorsäure als wasserstoffionabspaltende Stoffe in Betracht. Hierzu tritt bei gewissen krankhaften Veränderungen noch Milchsäure. Die von diesen Stoffen bei der Neutralisation abgespaltene Menge Wasserstoffion wird als „gebundene Salzsäure“ berechnet.

Die Wasserstoffionkonzentration wurde von L. Michaelis elektrometrisch gemessen. Die Ausführung dieser Bestimmung bei der allmählichen Neutralisation ergibt die Titrationskurve des Magensaftes. Die Titrationskurve der Salzsäure wird durch die Anwesenheit von Peptonen bzw. ihren Hydrochloriden in charakteristischer Weise verändert. An die Stelle des  $p_{\text{H}}$ -Sprunges zwischen  $p_{\text{H}} = 4$  und  $p_{\text{H}} = 10$  tritt ein allmählicher Anstieg. Dieser ist im sauren Gebiet durch die Abspaltung von Wasserstoffion aus den Peptonhydrochloriden sowie aus der Phosphorsäure, im alkalischen Gebiet durch die schwach sauren Eigenschaften der Peptone bedingt. Das allgemeine Verhalten der Peptone als typischer Ampholyte wird durch die schon früher besprochene Titrationskurve

von 100 ccm Milch erforderlich sind (Phenolphthalein als Indicator).

<sup>12)</sup> Biochem. Ztschr. 79, 1 [1917].

<sup>8)</sup> Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 30, 1 [1909].

<sup>9)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1443 [1918].

<sup>10)</sup> Ztschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 50, 103 [1925].

<sup>11)</sup> Unter dem Säuregrad von Milch versteht man die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{4}$ -N-Kalilauge, die zur Neutralisation

des Glycylglycins (vgl. Fig. 4) veranschaulicht. Die in Fig. 7 als Beispiel wiedergegebene Titrationskurve eines Magensaftes zeigt, daß der vollständigen Neutralisation der freien Salzsäure kein  $p_H$ -Sprung entspricht und somit eine einwandfreie titrimetrische Bestimmung derselben unmöglich erscheint. Diese wäre insofern von großer praktischer Bedeutung, als die Messung der Wasserstoffionkonz.

Titrationkurve eines Magensaftes mit Alkalilauge nach L. Michaelis.

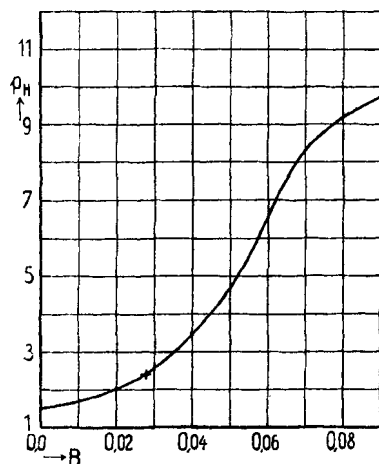


Fig. 7.

Erläuterung: B = Anzahl Äquivalente Alkalilauge in 1 Liter.  
+ Endpunkt der Neutralisation der „freien Salzsäure“.

tration auf elektrometrischem Wege für klinische Zwecke zu umständlich ist. L. Michaelis hat daher die Frage aufgeworfen, inwiefern wenigstens eine angenäherte titrimetrische Bestimmung möglich ist. Er fand bei einer größeren Reihe von Versuchen, daß nach Zugabe einer der vorhandenen Menge Wasserstoffion äquivalenten Menge Natronlauge der Wasserstoffexponent im Mittel  $p_H = 2,6$  betrug. Die Abweichungen von diesem Mittelwert sind nur geringfügig, da die Menge der Peptone nach dem üblichen Probefrühstück keinen allzu großen Schwankungen unterworfen zu sein scheint. Infolgedessen kann man die Menge der freien Salzsäure finden, indem man mit Lauge unter Anwendung von Dimethylaminoazobenzol als Indicator bis  $p_H = 2,6$  titriert.

Da der isoelektrische Punkt der Peptone bei  $p_H = 6$  bis 7 liegt, wie sich auch aus den Titrationskurven ersehen läßt, ist die Menge der an Peptone gebundenen Salzsäure derjenigen Laugenmenge äquivalent, die benötigt wird, um das  $p_H$  von 2,6 auf 6,5 zu verschieben. Auf die Phosphorsäure braucht keine Rücksicht genommen zu werden, da ihre Menge verhältnismäßig gering ist. Zur Erkennung des Endpunktes der Titration ( $p_H = 6,5$ ) empfiehlt L. Michaelis das Alizarinrot als Indicator.

Eine besondere Besprechung erfordern noch die sogenannten subaciden und anaciden Magensaft, d. h. solche, die nach der üblichen Bezeichnungsweise keine freie Salzsäure enthalten. Im physikalisch-chemischen Sinne sind darunter solche Magensaft zu verstehen, deren Wasserstoffionkonzentration gegenüber der Gesamttitrationsacidität sehr klein ist, oder auf Grund der Untersuchungen von L. Michaelis solche, deren Wasserstoffexponent größer als 2,6 ist. Auf Grund dieser Feststellung ist das rationelle Maß des „Salzsäuredefizits“ diejenige Menge Salzsäure, die erforderlich ist, um den Wasserstoffexponenten auf  $p_H = 2,6$  zu bringen.

## II. Analyse komplizierterer Systeme.

Die im vorstehenden Abschnitt besprochenen Methoden lassen sich nicht auf Gemische von Säuren anwenden, deren Dissoziationskonstanten von derselben Größenordnung sind. In einem Gemisch von äquimolekularen Mengen Milchsäure ( $K = 1,3 \cdot 10^{-4}$ ) und Essigsäure

Titrationkurve eines äquimolekularen Gemisches von 0,05 n-Milchsäure und 0,05 n-Essigsäure mit Alkalilauge.

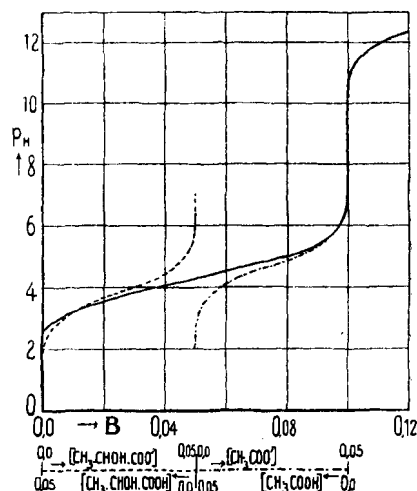


Fig. 8.

Erläuterung: B = Anzahl Äquivalente Alkalilauge in 1 Liter.

( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) werden die Komponenten nicht nacheinander, sondern nebeneinander neutralisiert (vgl. Fig. 8). Bei  $p_H = 4,5$  sind z. B. 80% Milchsäure und 36% Essigsäure neutralisiert. Infolgedessen ist die unmittelbare Titration beider Säuren nebeneinander nicht möglich. Die Zusammensetzung solcher Systeme kann entweder durch Veränderung der Versuchsbedingungen oder durch genauere mathematische Analyse der Titrationskurven ermittelt werden.

Auf die Veränderung der Versuchsbedingungen soll im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Es sei nur erinnert an die Trennung der flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren (Weinanalyse, Fettanalyse), an die Bildung schwerlöslicher Niederschläge, z. B. bei der Bestimmung der Phosphorsäure als dreibasische Säure, an die Heranziehung der Komplexbildung, z. B. bei der Bestimmung von Quecksilbersalzen nach E. Rupp, bei der Formoltitration nach S. P. L. Soerensen usw.

Die mathematische Analyse der Titrationskurven von Gemischen ist insbesondere von Fr. Auerbach und E. Smolczyk<sup>13)</sup> sowie von P. Hirsch<sup>14)</sup> durchgeführt worden. Durch Bestimmung wenigstens eines  $p_H$ -Wertes während der Neutralisation ist es möglich, das Mischungsverhältnis einer Lösung von zwei verschiedenen Säuren anzugeben. Fr. Auerbach und E. Smolczyk haben auf diese Weise Gemische von Milchsäure und Essigsäure, Weinsäure und Essigsäure usw. analysiert. Diese Methode setzt allerdings sehr genaue Messungen der Wasserstoffionkonzentration im mittleren Teile der Titrationskurve voraus; da sonst bei der Berechnung sehr erhebliche Fehler auftreten.

Prinzipiell auf der gleichen Grundlage beruht die Anwendung der sogenannten Verhältniszahl bei der Formoltitration zur Charakterisierung eines Gemisches von Aminosäuren und Peptiden. V. Henriques und

<sup>13)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 110, 65 [1924].

<sup>14)</sup> Biochem. Ztschr. 147, 433 [1924].

J. K. Gjaldbaek<sup>15)</sup> titrieren die zu analysierende, gegen Lackmus neutrale Lösung vor dem Formaldehydzusatz zunächst bis zur blaß Rosafärbung durch Phenolphthalein und sodann nach Zusatz von Formaldehyd bis zur Dunkelrotfärbung. Die bis zu letzterem Punkt verbrauchte Menge Lauge entspricht dem Gehalt an formoltitrierbarem Stickstoff. Der Quotient aus dem Laugenverbrauch bei der eigentlichen Formoltitration und demjenigen bis zur ersten Stufe ist die sogenannte Verhältniszahl. Diese ist groß bei den meisten einfachen Aminosäuren, welche die Aminogruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe enthalten, da die Säuredissoziationskonstante dieser Stoffe verhältnismäßig klein ist und daher wenig Lauge bis zur Erreichung der ersten Stufe verbraucht wird. Bei Peptiden dagegen, sowie bei gewissen Aminosäuren, z. B. Tryptophan, Phenylalanin, ist die Säuredissoziationskonstante größer; infolgedessen wird mehr Lauge bis zur Erreichung der ersten Stufe verbraucht. Für Peptide ist die Verhältniszahl ungefähr gleich 2,1. Sie kann daher als relatives Maß für das Vorhandensein von Aminosäuren neben Peptiden benutzt werden<sup>16)</sup>.

Titrationsskurve eines äquimolekularen Gemisches von 0,05 m-Phosphorsäure, 0,05 m-Milchsäure und 0,05 m-Glycylglycin mit Alkalilauge.

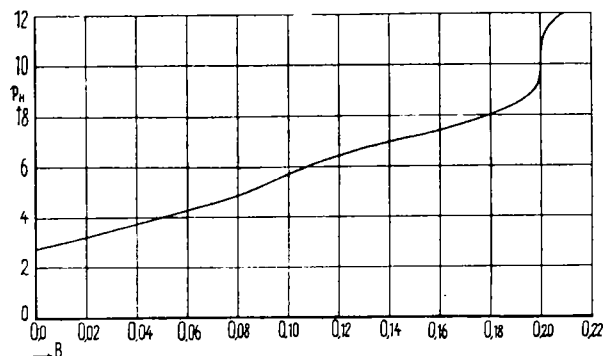


Fig. 9.

Erläuterung: B = Anzahl Äquivalente Alkalilauge in 1 Liter.

Viele in der Praxis vorkommende Systeme sind jedoch in ihrer Zusammensetzung so verwickelt, daß die bisher besprochenen Methoden zu ihrer Charakterisierung unzulänglich sind. Wie die vorher aufgeführten Titrationskurven zeigen, ist der Kurvenverlauf zwischen je zwei  $p_H$ -Sprüngen angenähert gradlinig. Liegen in einem System etwa äquivalente Mengen von Säuren mit jeweils wenig voneinander verschiedenen Dissoziationskonstanten vor, so überlagern sich die Einzelkurven zu einem annähernd gradlinigen Kurvenzug. Als Beispiel sei auf die in Fig. 9 wiedergegebene Titrationskurve eines Gemisches äquimolekularer Mengen Phosphorsäure, Essigsäure und Glycylglycin verwiesen. Die Kurve verläuft zwischen  $p_H = 3$  und  $p_H = 9$  angenähert gradlinig. Eine derartige Titrationskurve läßt sich infolgedessen durch folgende Angaben weitgehend charakterisieren:

1. Die Wasserstoffionkonzentration der Ausgangslösung.
2. Die Neigung des annähernd gradlinig verlaufenden Kurvenstückes.
3. Die Grenzen des angenähert gradlinigen Verlaufes (Pufferungszone).

Als Maß für die Neigung der Kurve benutzt man die sogenannte Pufferungskapazität  $\pi$ <sup>17)</sup>. Es ist dies diejenige Anzahl von Äquivalenten einer starken Lauge, die erforderlich sind, um den Wasserstoffexponenten von 1 Liter der betreffenden Lösung um eine Einheit zu erhöhen. Bei nicht gradlinigem Verlauf der Titrationskurve ist statt des Differenzenquotienten der entsprechende Differentialquotient zu nehmen. Für die Praxis ist aber die Ermittlung der Pufferungskapazität gerade dann von besonderem Interesse, wenn die Titrationskurve angenähert gradlinig verläuft, wie im einzelnen noch näher gezeigt werden soll.

Bei der praktischen Durchführung dieser Aufgabe sind prinzipiell folgende Möglichkeiten gegeben:

1. Man bestimmt den Wasserstoffexponenten des ursprünglichen Systems ( $p_{H_0}$ ). Sodann setzt man eine bestimmte Menge starker Lauge<sup>18)</sup> zu (B Äquivalente pro Liter) und mißt wiederum den Wasserstoffexponenten ( $p_{H_1}$ ). Die Pufferungskapazität ist dann gleich:

$$\pi = \frac{B}{p_{H_1} - p_{H_0}} \quad (13)$$

2. Man bestimmt den Wasserstoffexponenten des ursprünglichen Systems ( $p_{H_0}$ ). Sodann titriert man mit starker Lauge bis zu einem geeigneten Wasserstoffexponenten ( $p_{H_1}$ ). Der Verbrauch an Lauge betrage B Äquivalente pro Liter. Es ist dann wiederum:

$$\pi = \frac{B}{p_{H_1} - p_{H_0}} \quad (14)$$

3. Ein angenähertes Maß für die Pufferung stellt auch die Titrationsacidität schlechthin dar, falls die Differenz  $p_{H_1} - p_{H_0}$  für die zu untersuchenden Systeme näherungsweise konstant gesetzt werden kann, d. h. wenn die Wasserstoffexponenten  $p_{H_0}$  der ursprünglichen Systeme nur unbedeutend um einen Mittelwert schwanken. Die Titrationsacidität stellt sodann um so eher ein Maß für die Pufferung des Systems dar, je größer die Differenz  $p_{H_1} - p_{H_0}$  ist.

4. Man titriert das System einerseits mit starker Lauge bis zu einem geeigneten Wasserstoffexponenten  $p_{H_1}$  (Verbrauch: B Äquivalente pro Liter), andererseits mit starker Säure bis zu einem passenden Wasserstoffexponenten  $p_{H_2}$  (Verbrauch: S Äquivalente pro Liter). Die Pufferungskapazität ist sodann gegeben zu:

$$\pi = \frac{B + S}{p_{H_1} - p_{H_2}} \quad (15)$$

Wegen des gradlinigen Kurvenverlaufes kann weiterhin aus diesen beiden Titrationsdaten der Wasserstoffexponent  $p_{H_0}$  des ursprünglichen Systems berechnet werden. Es ergibt sich:

$$p_{H_0} = \frac{B p_{H_2} + S p_{H_1}}{B + S} \quad (16)$$

### III. Über die Bedeutung der Pufferungskapazität.

Untersuchungen über die Pufferung, d. h. über die Veränderlichkeit der Wasserstoffionkonzentration, haben

<sup>17)</sup> Vgl. L. J. Henderson, Amer. Journ. Physiol. 21, 169 [1908]; Ergebnisse der Physiologie 8, 254 [1908]. — M. Koppel u. K. Spiro, Biochem. Ztschr. 65, 409 [1914]. — L. Michaelis, Die Wasserstoffionkonzentration I, 2. Aufl. Berlin 1922, S. 89. — D. D. van Slyke, Journal of Biological Chemistry 52, 525 [1922]; vgl. auch J. M. Kolthoff, Der Gebrauch der Farbenindikatoren. 2. Aufl. Berlin 1923, S. 23. — K. Täufel u. C. Wagner, Biochem. Ztschr. 117, 389 [1926].

<sup>18)</sup> An Stelle von starker Lauge kann auch mit starker Säure titriert werden; dabei ist die angewandte Menge Säure als negativer Laugezusatz in den Formeln zu rechnen.

<sup>15)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 71, 485 [1911]; 75, 363 [1911].

<sup>16)</sup> Vgl. hierzu auch R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, B. 54, 2988 [1921].

vor allem Bedeutung für die Beurteilung des Verhaltens von praktisch wichtigen Systemen gegenüber reaktionsändernden Einflüssen. Es sei hingewiesen auf die Bildung oder das Verschwinden von Säure bei enzymatischen Prozessen, z. B. beim Bierbrauen, bei der Gärung des Brotteiges, bei der Hefezucht, beim Säureabbau des Weines, bei den Vorgängen im pflanzlichen und tierischen Organismus. Wenn bei diesen Vorgängen Säure gebildet oder verbraucht wird, ändert sich die Wasserstoffionkonzentration und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit in dem betreffenden System. Einige diesbezügliche Untersuchungen seien hier näher besprochen.

### 1. Untersuchungen aus dem Brauereigewerbe.

Die ersten Untersuchungen über die Titrationskurven des Bieres sind von R. Emslander<sup>19)</sup> sowie von H. Leberle und H. Lüers<sup>20)</sup> durch elektrometrische Messungen ausgeführt worden. Diese Autoren stellten schon damals fest, daß die Titrationskurven des Bieres zwischen  $p_H = 4$  und  $p_H = 9$  nahezu gradlinig verlaufen. In eingehender Weise haben sich in den letzten Jahren W. Windisch, W. Dietrich, P. Kolbach und ihre Mitarbeiter<sup>21)</sup> mit der Acidität von Würze und Bier beschäftigt. Sie stellten fest, daß sich die Wasserstoffionkonzentration nicht nur auf elektrometrischem Wege, sondern auch colorimetrisch nach dem Verfahren von L. Michaelis mit einer für praktische Zwecke hinreichenden Genauigkeit ermitteln läßt. Der besondere Wert dieser Methode besteht darin, daß sie sich in den Arbeitsrahmen der praktischen Betriebskontrolle eingliedern läßt, da die Handhabung der Methode verhältnismäßig einfach ist und die erforderlichen Hilfsmittel leicht zu beschaffen sind.

Auch diese Untersuchungen bestätigten den früheren Befund, daß die Titrationskurven der untersuchten Systeme (Bier, Würzen, Gerstenauszüge) mit wenig Ausnahmen (Weißbiere) zwischen  $p_H = 4$  und  $p_H = 9$  annähernd gradlinig verlaufen. Infolgedessen sind die oben aufgezählten analytisch-titrimetrischen Verfahren zur Ermittlung der Pufferungskapazität geeignet. Beispielsweise kann man einerseits bis zu  $p_H = 4,83$  mit Säure<sup>22)</sup> titrieren ( $\gamma$ -Dinitrophenol als Indicator), andererseits mit Lauge bis zu einem  $p_H = 7,07$  (Neutralrot als Indicator). Sodann kann man nach Gleichung (15) die Pufferungskapazität  $\pi$  und nach Gleichung (16) den Wasserstoffexponenten  $p_{H_0}$  des ursprünglichen Systems berechnen.

Es sei noch näher erörtert, inwiefern die Titrationsacidität schlechthin ein Maß für die Pufferung darstellt

<sup>19)</sup> Ztschr. ges. Brauwesen 37, 164 [1914].

<sup>20)</sup> Ztschr. ges. Brauwesen 37, 177 [1917].

<sup>21)</sup> W. Windisch, W. Dietrich u. P. Kolbach, Wochenschr. f. Brauerei 38, 275, 283, 289 [1921]. — W. Windisch u. P. Kolbach, Wochenschr. f. Brauerei 38, 295 [1921]. — W. Windisch, W. Dietrich u. P. Kolbach, Wochenschr. f. Brauerei 39, 79 [1922]; 39, 145, 151, 157, 165, 171, 177, 183 [1922]. — W. Windisch, W. Dietrich, P. Kolbach u. O. Rust, Wochenschr. f. Brauerei 39, 273, 279, 285, 291 [1922]. — W. Windisch, P. Kolbach, M. Derz, J. de Groen u. E. Klein, Wochenschr. f. Brauerei 41, 237, 243 [1924]. — P. Kolbach, Wochenschr. f. Brauerei 43, 123, 135, 277, 289 [1926]; vgl. auch V. Beermann, Über die Bedeutung der Pufferung in der Gärindustrie, Wochenschr. f. Brauerei 42, 217, 273 [1925].

<sup>22)</sup> Falls das  $p_{H_0}$  der Ausgangslösung kleiner als 4,83 ist, ist mit Lauge zu titrieren; die zugesetzte Laugenmenge ist als negativer Säurezusatz zu betrachten.

und somit für die praktische Betriebskontrolle in diesem Sinne verwertet werden kann. Die Wasserstoffexponenten der Würzen kann man näherungsweise  $p_{H_0} = 5,7$  setzen. Die Titration der Würze bis  $p_H = 9,2$  (Phenolphthalein als Indicator<sup>23)</sup>) liegt noch innerhalb des annähernd gradlinigen Verlaufes der Titrationskurve. Nach den früher gemachten Ausführungen ist dieser Titrations-exponent der Titration bis zur Lackmusneutralität ( $p_H \approx 6,8$ ) vorzuziehen, wenn man die Titrationsacidität als Maß für die Pufferung benutzen will, da die Differenz zwischen dem Wasserstoffexponenten der Ausgangslösung und dem Titrations-exponenten möglichst groß sein soll. Auch für das Bier liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, da dessen Wasserstoffexponent zwischen  $p_H = 4$  und 5 liegt, so daß man als Mittelwert  $p_H = 4,5$  setzen kann.

Auf Grund der umfangreichen Untersuchungen von W. Windisch, W. Dietrich, P. Kolbach und ihren Mitarbeitern ließ sich ein tieferer Einblick in die Aciditätsverhältnisse von Würze und Bier gewinnen. An Hand der ermittelten Kurven war es möglich, eine Reihe von praktisch wichtigen Fragen über den Brauvorgang zu diskutieren.

1. Die Verfolgung des Brauvorganges von der Gerste bis zum Bier mit Hilfe der Titrationskurven ließ den Einfluß jedes einzelnen Teiles der vorgenommenen Operationen auf die Acidität erkennen. Dies ist insofern von großer praktischer Bedeutung, als in den verschiedenen Stadien des Brauvorganges verschiedene Wasserstoffionkonzentrationen optimal sind.

2. Es konnte festgestellt werden, daß der Einfluß der verschiedenen Maischverfahren mit Ausnahme des Hochkurzmaisverfahrens auf den Wasserstoffexponenten und auf die Pufferungskapazität der Würze nur gering ist.

3. Durch Verwendung der Haupttypen der in Betracht kommenden Brauwässer (destilliertes Wasser, Sodawasser, Calciumcarbonatwasser, Magnesiumcarbonatwasser, Gipswasser und Gips-Carbonatwasser) wurde ermittelt, daß die Titrationskurven der damit hergestellten Würzen in zwei Gruppen zerfallen, je nachdem ein carbonatarmes oder carbonatreiches Wasser verwendet wurde. Die Würzen aus carbonathaltigem Wasser zeigen die kleinere Wasserstoffionkonzentration. Durch die Gärung tritt eine Annäherung beider Gruppen ein. Alle Kurven laufen ziemlich dicht zusammen bis auf diejenige des aus gipshaltigem Wasser hergestellten Bieres, das eine größere Wasserstoffionkonzentration aufweist.

4. Weitere Schlüsse lassen sich aus dem Charakter der erhaltenen Titrationskurven hinsichtlich der Art und Menge der puffernden Stoffe ziehen. Als solche kommen hauptsächlich in Betracht Phosphate, Milchsäure und andere organische Säuren sowie Eiweißstoffe und deren Spaltprodukte. Wie schon bemerkt, zeigt Weißbier infolge seines größeren Gehaltes an Milchsäure einen deutlich abweichenden Verlauf der Titrationskurve.

### 2. Untersuchungen über die Bodenacidität.

Die seit altersher bekannte Erfahrung, daß gewisse Böden infolge zu stark saurer oder alkalischer Reaktion (gegen Lackmus) unfruchtbar sind, hat in neuerer Zeit zu zahlreichen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Wachstum der Pflanzen und der Wasserstoffionkonzentration des Bodens geführt. Auch hier ist die Kenntnis der Pufferungskapazität von großer praktischer Bedeutung, weil davon die Veränderlichkeit und

<sup>23)</sup> Vgl. H. Lüers, Ztschr. ges. Brauwesen 37, 334 [1914].



die Beeinflussbarkeit der Bodenreaktion durch geeignete Zusätze abhängt.

Von O. Arrhenius<sup>24)</sup> ist folgendes Verfahren zur Bestimmung der Pufferungskapazität des Bodens angegeben worden. In eine Reihe von Flaschen werden je 10 g Boden eingewogen und 0, 1, 2, 5, 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Salzsäure bzw. 1, 2, 5, 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Lauge zugesetzt. Man ergänzt dann die Flüssigkeitsvolumina mit destilliertem Wasser auf jeweils 20 ccm. Die Wasserstoffexponenten dieser Aufschwemmungen bzw. der Filtrate werden gemessen (am einfachsten colorimetrisch) und sodann die Titrationskurven konstruiert.

Die Titrationskurven der verschiedenen Böden verlaufen über längere Strecken nahezu gradlinig. Ihre Pufferungskapazitäten erweisen sich als sehr verschieden. Aus den Kurven läßt sich unmittelbar ablesen, welche Menge eines sauren oder alkalischen Düngemittels dem Boden zugesetzt werden muß, um eine bestimmte Wasserstoffionkonzentration zu erzielen. Entsprechend durchgeführte Versuche zeigten eine befriedigende Übereinstimmung mit der Berechnung.

### 3. Untersuchungen am Wein.

Die „Säurefrage“ ist für das Wesen und die Beurteilung des Weines von ausschlaggebender Bedeutung. Nach Th. Paul<sup>25)</sup> ist nicht der Gehalt an titrierbarer Säure, sondern die Wasserstoffionkonzentration der wesentliche Faktor für den sauren Geschmack des Weines, wenn auch daneben die Konzentration und der spezifische Charakter der vorhandenen nichtdissoziierten Säuren eine gewisse Rolle spielen<sup>26)</sup>.

Beim Werdegang des Weines treten in diesem System mehr oder weniger große Änderungen der Wasserstoffionkonzentration ein, indem durch die Gärung Säuren entstehen oder verschwinden oder zum Teil ausgefällt werden (Weinstein). Auch bei der Weinverbesserung durch Zusatz von Weinsäure, Citronensäure, Gips (zur Erhöhung des Säuregrades säurearmer Moste und Weine) und von Calciumcarbonat, Kaliumtartrat usw. (zur Verminderung des Säuregrades säurereicher Moste und Weine) sowie beim Verschneiden von Weinen wird die Wasserstoffionkonzentration verändert. Von Th. Paul<sup>27)</sup> ist an einigen einfachen modellmäßigen Systemen (nur Weinsäure enthaltend) die experimentelle Bestimmung sowie die Berechnung der Änderungen der Wasserstoffionkonzentration durch derartige Zusätze durchgeführt worden. Viel verwickelter liegen natürlich die Verhältnisse im System Most bzw. Wein, da dieses ein teilweise neutralisiertes Gemisch verschiedener Säuren, im wesentlichen Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Kohlensäure,

Bernsteinsäure, Essigsäure darstellt, das sich vielfach noch mit Weinstein und Calciumtartrat als Bodenkörper im Gleichgewicht befindet.

Gerade hier dürfte die Einführung des Begriffes der Pufferungskapazität von großer praktischer Bedeutung sein, da in dieser Größe die verschiedenen Wirkungen der einzelnen Komponenten in bezug auf die Veränderlichkeit der Wasserstoffionkonzentration zusammengefaßt zum Ausdruck kommen. Nach eigenen Untersuchungen, über die später ausführlicher berichtet werden soll, verläuft die Titrationskurve eines Weines [1924er Oberemmel (Saar)].

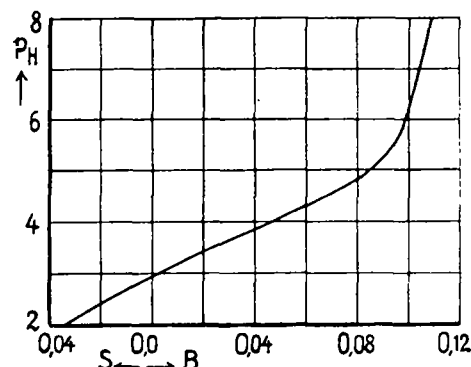


Fig. 10.

Erläuterung: B = Anzahl Äquivalente Alkalilauge in 1 Liter.  
S = Anzahl Äquivalente Salzsäure in 1 Liter.

läuft die Titrationskurve vieler Weißweine in dem praktisch wichtigen Gebiet zwischen  $p_H = 2,5$  und  $p_H = 4,5$  angenähert gradlinig, bei größeren Wasserstoffexponenten tritt eine Aufbiegung der Kurve ein (vgl. Fig. 10).

Die Säureverhältnisse des Weines lassen sich somit weitgehend durch folgende Angaben charakterisieren:

1. Die Wasserstoffionkonzentration des Weines.
2. Die Neigung des angenähert gradlinig verlaufenden Kurvenstückes der Titrationskurve (Pufferungskapazität).
3. Die Länge des gradlinigen Verlaufes der Titrationskurve nach der alkalischen Seite hin, d. h. die Titrationsacidität.

Wie aus der Wasserstoffionkonzentration des Weines und der Titrationsacidität die Pufferungskapazität angenähert ermittelt werden kann, soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

### IV. Schlußbetrachtung.

Nach den vorangegangenen Erörterungen sind bei der Beantwortung der Frage nach der Bedeutung der Titrationsacidität bzw. -alkalität folgende Hauptfälle zu unterscheiden, zwischen denen jedoch mannigfache Übergänge bestehen.

1. Der einfachste Fall besteht in der Ermittlung der Äquivalentkapazität. Die Äquivalent- oder Titrationsacidität ist gleich der Summe der Konzentrationen an Wasserstoffion und wasserstoffionabspaltenden Stoffen, die Titrationsalkalität entsprechend gleich der Summe der Konzentrationen an wasserstoffionaufnehmenden Stoffen (vermindert um die Konzentration des Wasserstoffions). In vielen Fällen kann man zwischen den verschiedenen wasserstoffionabspaltenden oder -aufnehmenden Stoffen hinsichtlich ihrer Stärke differenzieren.

Es sei darauf hingewiesen, daß zur vollständigen Kennzeichnung eines Gemisches einer schwachen Säure mit ihrem Salz (z. B. Essigsäure-Natriumacetat-Gemisch) nicht nur die Angabe der Konzentration des wasserstoffionabspaltenden Stoffes (freie Säure) gehört, son-

<sup>24)</sup> Bodenreaktion und Pflanzenleben mit spezieller Berücksichtigung des Kalkbedarfs für die Pflanzenproduktion, Leipzig 1922. — Kalkfrage, Bodenreaktion und Pflanzenwachstum, Leipzig 1926. — Zeitschr. f. Pflanzenernährung und Düngung 3, A 129 [1924]. — Vgl. ferner: Wesen, Bedeutung und Bestimmung der sogen. Bodenacidität. Verhandlungen des Ausschusses für Boden und Düngung des Verbandes Landwirtschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche. Ztschr. f. Pflanzenernährung und Düngung 3, A 209 [1924]. — G. Wiegner und H. Gessner, Die Bedeutung der  $p_H$ -Bestimmung in der Bodenkunde. Kolloid-Ztschr. 40, 209 [1926].

<sup>25)</sup> B. 49, 2124 [1916]; Ztschr. Elektrochem. 23, 87 [1917].

<sup>26)</sup> Th. Paul, (nach Versuchen mit R. Dietzel u. K. Täufel), Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 45, 83 [1923].

<sup>27)</sup> Ztschr. Elektrochem. 21, 542 [1915]; 23, 65 [1917]. — Vgl. auch Th. Paul u. A. Günther, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 29, 218 [1908].



dern ebenso die Angabe der Konzentration des wasserstoffionenaufnehmenden Stoffes (Anion = gebundene Säure).

2. Falls keine direkte acidimetrische oder alkalimetrische Titration zweier Stoffe nebeneinander möglich ist, sind entweder die Versuchsbedingungen zu ändern (z. B. Trennung von flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren), oder es kann aus dem Verlauf der Titrationskurve (mindestens ein Zwischenwert) die Zusammensetzung des Gemisches angenähert ermittelt werden (Stadientitration, z. B. bei der Formoltitration).

3. In vielen praktisch wichtigen Systemen, deren Zusammensetzung häufig recht verwickelt ist, kann die Titrationsacidität bzw. -alkalität zur Ermittlung der Pufferkapazität benutzt werden, die als das Maß für die Veränderlichkeit der Wasserstoffionkonzentration von Bedeutung ist. [A. 231.]

## Energie- und Stoffbilanz moderner Carbid- und Ferrosiliciumöfen

von Dr.-Ing. ERNST SCHLUMBERGER, Berlin-Lichterfelde.

(Eingeg. 12. Aug. 1926.)

Die Carbid- und Ferrosiliciumherzeugung steht heute bezüglich der produzierten Menge bzw. installierten Kilowatt an der Spitze aller elektrothermischen Verfahren. Desgleichen findet man in dieser Industrie die größten elektrothermischen Ofeneinheiten. Beide Prozesse lassen sich ferner in Öfen gleichen Typs durchführen.

Über die Bilanz der genannten Verfahren finden sich zahlreiche Angaben in der wissenschaftlichen und technischen Literatur, die sich jedoch zum allergrößten Teil auf kleinere Ofeneinheiten, wie sie heute nicht mehr üblich sind, beziehen. Insbesondere ist über die Energiebilanz moderner Öfen mit mehreren 1000 KW Leistung nur wenig bekannt geworden<sup>1)</sup>. Der Grund hierfür mag einerseits in der Geheimhaltung zu suchen sein, andererseits aber auch in der Schwierigkeit, einigermaßen exakte Messungen an so großen Ofeneinheiten auszuführen. Im nachstehenden sollen Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, die in mehrjähriger Arbeit an Carbid- bzw. Ferrosiliciumöfen im Betrieb der Rheinischen Elektrowerke A.-G. Cöln, nachmals Koholyt A.-G. Berlin, gewonnen wurden. Der Vergleich zwischen den beiden Verfahren ist in diesem Falle besonders darum lehrreich, weil aus äußeren Gründen zur Herstellung beider Produkte ein und derselbe Ofentyp, natürlich mit entsprechend geänderter Zustellung, verwendet werden mußte.

### 1. Carbidofenbilanz.

#### a) Stoffbilanz.

Pro Tonne erzeugten Carbides mit etwa 85%  $\text{CaC}_2$  wurden im Durchschnitt verbraucht 1000 kg Kalk mit etwa 95%  $\text{CaO}$ <sup>2)</sup>, 700 kg Koks mit rund 10% Asche und Feuchtigkeit, 70 kg Elektroden<sup>3)</sup>. Die Differenz zwischen der insgesamt zugeführten Stoffmenge von 1770 kg und der beim Abstich gewonnenen 1000 kg Carbid findet sich in den über dem Ofen anfallenden Gas-

bzw. Staubmengen sowie in gelegentlichen Metallausflüssen des Ofens. Bezüglich der Carbidofengase und des Staubes kann auf die auch heute noch gültigen Angaben von P. Schläpfer (siehe Literaturverzeichnis) verwiesen werden. Wir begnügen uns hier mit einer graphischen Darstellung der Einzelstoffbilanzen des Calciums

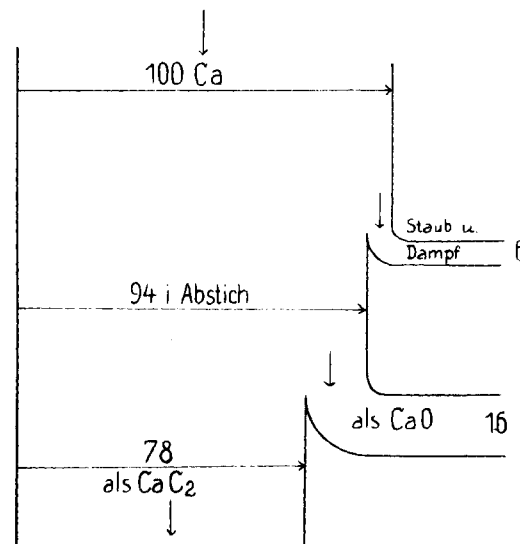


Fig. 1.

und des Kohlenstoffs. Die darin enthaltenen Zahlenangaben sind ohne weiteres aus vorstehenden Durchschnittszahlen zu errechnen. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist die Calciumbilanz mit etwa 78% Ausbeute im Reincarbid bzw. 94% im Rohcarbid als recht günstig zu bezeichnen, während die in Fig. 2 veranschaulichte Kohlen-

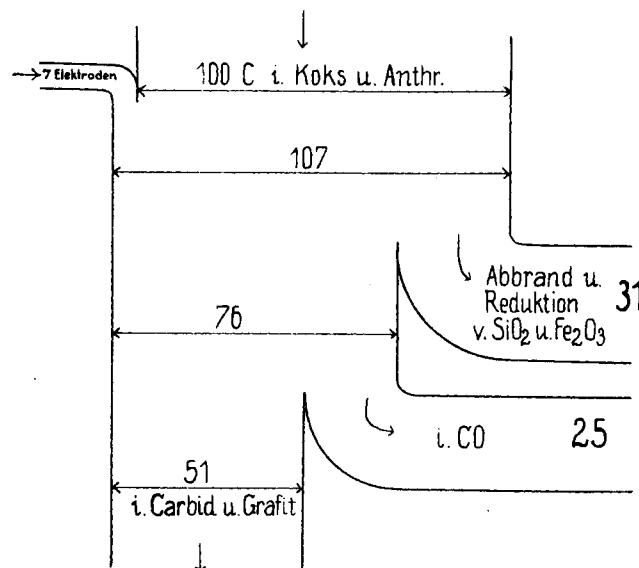


Fig. 2.

stoffbilanz ein wesentlich ungünstigeres Bild zeigt. Der große Verlust von 31% durch Abbrand bzw. Reduktion von Eisenoxyd und Kieselsäure zeigt mit aller Deutlichkeit, wie vorteilhaft ein brauchbarer geschlossener Ofen wäre, und wie schädlich ein aschereicher Koks ist.

#### b) Energiebilanz.

Zunächst seien die zur Berechnung des theoretischen Wärmeverbrauches notwendigen thermochemischen Daten, wie sie dem neuesten Stande der Forschung<sup>4)</sup> entsprechen, wiedergegeben:

<sup>4)</sup> Siehe Landolt-Börnstein, Tabellen.

<sup>1)</sup> Siehe Literaturzusammenstellung am Ende der Arbeit.

<sup>2)</sup> Die mechanische Beschaffenheit des Kalkes war, verursacht durch die Störungen der Kriegszeit, nicht erstklassig.

<sup>3)</sup> Dieser abnorm hohe Elektrodenverbrauch ist nur teilweise auf die Kriegsqualität zurückzuführen. Wie später gezeigt wird, rührte er besonders von dem Umstande her, daß die für die Carbidherstellung nicht geeignete Ofenkonstruktion ein gedecktes Fahren nicht zuließ.