

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. VIII¹⁾. Elektrische Titrationsmethoden.

Von Dr. ERICH THILO, Berlin.

(Eingeg. 10. Mai 1928.)

Alle in der quantitativen chemischen Analyse flüssiger oder fester Stoffe benutzten Verfahren — das gravimetrische, das elektrolytische und das volumetrische oder titrimetrische — gründen sich auf die Gültigkeit des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen und der des Faradayschen Gesetzes der Elektrolyse. Nur auf Grund dieser Gesetze, daß sich eine bestimmte Menge eines Elementes nur mit ganz bestimmten Mengen anderer Elemente oder ganz bestimmten Mengen von Elektrizität verbinden kann, kann man sicher sein, in einer gegebenen Menge von Silberchlorid z. B. auch eine ganz bestimmte Menge Chlor zu haben.

Unter Voraussetzung dieser Gesetze sind nun zwei prinzipiell verschiedene chemische Analysenmethoden möglich. Sollen wir z. B. die Menge Chlor in einem Gemisch von Natriumchlorid und Natriumsulfat bestimmen, so kann man entweder so verfahren, daß man das Chlor mit Silbernitrat fällt und aus der gefundenen Menge Niederschlag das darin enthaltene Chlor berechnet; oder andererseits so, daß man mißt, wieviel Volumina einer Reagenslösung von bekanntem Gehalt notwendig waren, um das gesamte Chlor zu fällen.

Diese zweite Methode ist es, die im Prinzip jeder Titration zugrunde liegt. Sie berechnet aus der Menge Reagens, die zu einer bestimmten Reaktion notwendig ist, die vorhandene Menge des reagierenden Stoffes.

Aber damit ist auch sofort die prinzipielle Schwierigkeit jeder Titrationsanalyse gegeben, die nämlich, ein Merkmal zu finden, woran man erkennt, daß der zu bestimmende Stoff vollkommen umgesetzt ist; oder kurz, ein Merkmal, woran man den Titrationsendpunkt erkennt.

Ein solches Merkmal kann jede beliebige Eigenschaft sein, die sich beim Titrationsendpunkt plötzlich ändert. So z. B. bei der Chlortitration mit Silbernitrat das Auftreten der Niederschlagsbildung bei fortgesetztem Zusetzen von Reagens, oder z. B. bei der Eisentitration mit Kaliumpermanganat das Auftreten der bleibenden roten Farbe der Lösung oder schließlich bei der Azidimetrie der Farbenumschlag eines zugesetzten Indikators.

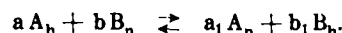
Diese Merkmale sind in vielen Fällen vollkommen brauchbar. Will man aber die angeführten Methoden verwenden, so ist man an manche rein äußerliche Bedingungen gebunden, die mitunter die Titration unmöglich machen. So kann man z. B. gefärbte Lösungen nicht mit Permanganat titrieren, da das Auftreten der roten Farbe nicht zu erkennen ist. Auch die Azidimetrie macht bei gefärbten Lösungen unüberwindliche Schwierigkeiten und ist oft sogar schon bei nicht sehr günstiger Beleuchtung nicht genau durchzuführen; und bei einer Fällungstitration, wie der von Chlorsilber z. B., darf das Titrationsmedium nicht trübe sein, da sonst das Auftreten der Niederschlagsbildung nicht zu erkennen ist. Man hat deshalb nach Methoden gesucht, die den Titrations-

endpunkt leicht erkennen lassen und die von diesen äußeren Umständen unabhängig sind.

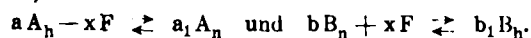
Zwei Methoden sind es nun, die diese Schwierigkeiten umgehen. Beide benutzen die plötzliche Änderung der elektrischen Eigenschaften der Lösungen beim Titrationsendpunkt. Man bezeichnet sie als die potentiometrische oder auch elektrometrische und als die konduktometrische Titrationsmethode. Wir wollen uns zunächst mit der potentiometrischen Methode beschäftigen, die ein größeres Anwendungsgebiet besitzt als die konduktometrische. Es ist dabei notwendig, daß wir ein wenig auf die theoretischen Grundlagen der Methodik eingehen. Näheres darüber findet man am besten in dem am Schluß dieser Abhandlung angegebenen Buch über elektrometrische Maßanalyse von E. Müller.

Wenn man den Endpunkt einer Titration aus elektrischen Eigenschaften erkennen will, so muß offenbar der elektrische Zustand des Mediums in diesem Punkt ausgezeichnet sein; inwiefern ist das nun der Fall?

Jede Ionenreaktion — und nur solche sind elektrometrisch zu verfolgen — ist als ein Austausch von elektrischen Ladungen aufzufassen. Sie alle lassen sich in zwei Teilreaktionen zerlegen; in der einen Teilreaktion wird Ladung aufgenommen, in der anderen wird Ladung abgegeben. Bezeichnen wir den höher aufgeladenen Zustand eines Stoffes jeweils mit h und den niedriger aufgeladenen mit n , so können wir die allgemeine Reaktion zwischen a -Molen vom Stoff A und b -Molen vom Stoff B schreiben:



Die beiden Teilreaktionen dieser Gesamtreaktion sind dann, wenn wir die Ladung pro Molekül mit $+F$ bezeichnen,



Diese beiden Reaktionen lassen sich nun so verwirklichen, daß man eine Metallelektrode, z. B. Platin, in die Lösung des Stoffes A_h und eine andere in die des Stoffes B_n taucht. Im ersten Fall geht elektrische Ladung aus der Lösung in die Elektrode und lädt diese positiv auf; im anderen Fall wird durch Austausch von Ladung zwischen Elektrode und Lösung die Elektrode weniger positiv als im ersten Fall, oder negativ aufgeladen. Diese Reaktionen können aber nur bis zu einem gewissen Grade vor sich gehen, nämlich nur solange, bis die Potentiale an den einzelnen Elektroden einen ganz bestimmten Wert erreicht haben. Dieser berechnet sich (für Zimmertemperatur 17°) nach den Formeln:

$$E_A = (E_0)_A + \frac{0,058}{x} \cdot \log \frac{(C_{A_h})^a}{(C_{A_n})^a}$$

$$\text{und} \quad E_B = (E_0)_B + \frac{0,058}{x} \cdot \log \frac{(C_{B_h})^b}{(C_{B_n})^b}$$

worin $(E_0)_A$ und $(E_0)_B$ konstante Größen sind und C die Konzentration pro Liter bedeutet.

Die Reaktionen können nicht weiter vor sich gehen, als bis sich die Elektroden zu dem bezeichneten Potential aufgeladen haben. Richten wir es aber so ein, daß sich

¹⁾ Abhandlung I siehe Ztschr. angew. Chem. 41, 507 [1928]. Abhandlung II ebenda 41, 509 [1928]. Abhandlung III ebenda 41, 714 [1928]. Abhandlung IV ebenda 41, 555 [1928].

die Potentialunterschiede ausgleichen können, stellen wir uns also aus den beiden Reaktionsgefäßen ein galvanisches Element her, so können wir aus dieser Vorrichtung elektrische Energie entnehmen, wenn wir die beiden Elektroden, die ja die verschiedenen Potentiale E_A und E_B haben, verbinden. Dadurch werden die Ladungen von der einen zu der anderen Elektrode geführt und müssen durch die Teilreaktionen nachgeliefert werden, so lange, bis die die Ladung liefernden Stoffe aufgebraucht sind. In diesem Zustand ist der Potentialunterschied an den Elektroden verschwunden; es ist also

$$E_A = E_B = (E_0)_A + \frac{0,058}{x} \cdot \log \frac{(C_{A_h})^a}{(C_{A_n})^{a_1}}$$

$$= (E_0)_B + \frac{0,058}{x} \cdot \log \frac{(C_{B_h})^{b_1}}{(C_{B_n})^b} = E_g$$

geworden; außerdem ist aber das chemische Gleichgewicht der reagierenden Stoffe erreicht, denn die chemische Energie ist es, die hier in Form von elektrischer Energie frei geworden ist. Dieses Potential, das für beide Elektroden gleich ist, heißt das Gleichgewichtspotential E_g . Es muß sich also einstellen, wenn die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe in dem Verhältnis stehen, wie es das chemische Massenwirkungsgesetz erfordert. Dieser Forderung wird nun aber immer schon dann Genüge getan, wenn

$$\frac{(C_{A_h})^a}{(C_{A_n})^{a_1}} \cdot \frac{(C_{B_n})^b}{(C_{B_h})^{b_1}} = k$$

ist, wobei über den Einzelwert der Faktoren nichts ausgesagt zu werden braucht; während das Gleichgewichtspotential außerdem auch von dem Verhältnis von

$$\frac{(C_{A_h})^a}{(C_{A_n})^{a_1}} \text{ zu } \frac{(C_{B_n})^b}{(C_{B_h})^{b_1}}$$

abhängig ist.

Wenden wir nun die Tatsache von der Existenz eines Gleichgewichtspotentials auf die Titration an, so ergibt sich folgendes:

Fügt man z. B. zur Lösung eines Oxydationsmittels, deren Elektrodenpotential E_A ist, ein Reduktionsmittel, so setzen sich die beiden Stoffe um, bis sie im Gleichgewicht miteinander sind. Dabei ändert sich das Potential so lange, bis es dem Konzentrationsverhältnis der reagierenden Stoffe entspricht. Wird aber so viel Reduktionsmittel zugefügt, daß a-Mole-Oxydationsmittel auf b-Mole-Reduktionsmittel kommen, daß also die Mengenverhältnisse äquivalent sind, dann muß das Gleichgewichtspotential einen ganz bestimmten Wert haben. Wenn nämlich das Verhältnis der reagierenden Stoffe so bemessen ist, daß die äquivalenten Mengen a A_h und b B_n zusammenkommen, dann müssen sich die beiden Stoffe auch im Verhältnis von a zu b, dem äquivalenten Mengenverhältnis vernichten; es müssen also n · a Moleküle A_h und B_n verschwinden. Der Rest von A_h und B_n ist dann notwendig $(1-n) \cdot a$ und $(1-n) \cdot b$; das Verhältnis der Konzentrationen der zurückbleibenden Stoffe ist also

$$\frac{(1-n)a}{(1-n)b} = \frac{a}{b}$$

und hängt nur von den Konstanten der Reaktion ab. Es

ist also $\frac{C_{A_h}}{C_{B_n}} = \frac{a}{b}$ und entsprechend für die gebildeten

Stoffe $\frac{C_{A_n}}{C_{B_h}} = \frac{a_1}{b_1}$ oder

$$\frac{b}{b_1} \cdot \frac{C_{A_h}}{C_{A_n}} = \frac{a}{a_1} \cdot \frac{C_{B_n}}{C_{B_h}}$$

Für diesen und nur für diesen Punkt ist das Gleichgewichtspotential ein ganz bestimmtes, denn hier ist das

Verhältnis von $\frac{C_{A_h}}{C_{A_n}}$ zu $\frac{C_{B_n}}{C_{B_h}}$ konstant, nämlich

$$\frac{C_{A_h}}{C_{A_n}} : \frac{C_{B_n}}{C_{B_h}} = \frac{a \cdot b_1}{a_1 \cdot b},$$

und dieser Wert hängt nur von der Art der betrachteten Reaktion und nicht mehr von den relativen Konzentrationen der beteiligten Stoffe ab.

Wir haben also für diesen Punkt die vier Gleichungen mit fünf Unbekannten

$$E_g = (E_0)_A + \frac{0,058}{x} \cdot \log \frac{(C_{A_h})^a}{(C_{A_n})^{a_1}}; \quad E_g = (E_0)_B + \frac{0,058}{x} \cdot \log \frac{(C_{B_h})^{b_1}}{(C_{B_n})^b};$$

$$\frac{(C_{A_h})^a}{(C_{A_n})^{a_1}} \cdot \frac{(C_{B_n})^b}{(C_{B_h})^{b_1}} = k \quad \text{und} \quad \frac{C_{A_h}}{C_{A_n}} \cdot \frac{C_{B_n}}{C_{B_h}} = \frac{a \cdot b_1}{a_1 \cdot b},$$

aus ihnen kann man zwar entnehmen, daß das Gleichgewichtspotential im Äquivalenzpunkt ein ganz bestimmtes ist, seine Größe läßt sich aber aus diesen Gleichungen noch nicht direkt berechnen; dazu ist noch eine weitere Beziehung zwischen den Konzentrationen notwendig. Diese ist nun für die meisten Reaktionen zu finden, da zwischen den Reaktionskonstanten, also z. B. zwischen den Moleküllzahlen a, b, a_1 und b_1 , meist sehr einfache Beziehungen bestehen. Aber auch für die Fälle, wo man keine weiteren Beziehungen zwischen den Konzentrationen kennt, hat man immer die Möglichkeit, das Potential für den Reaktionsendpunkt experimentell zu bestimmen. Dadurch erhält man dann eine fünfte Gleichung

$$E_g = U$$

und kann dann das Gleichgewichtspotential für jedes Konzentrationsverhältnis der beteiligten Stoffe berechnen. Führt man diese Rechnung durch, so findet man, daß sich das Gleichgewichtspotential in der Nähe von U sprunghaft und plötzlich ändert, so daß in der Nähe dieses Punktes einer kleinen Änderung der Konzentrationen eine große Änderung des Potentials entspricht, so daß der Reaktionsendpunkt durch einen Potentialsprung angezeigt wird.

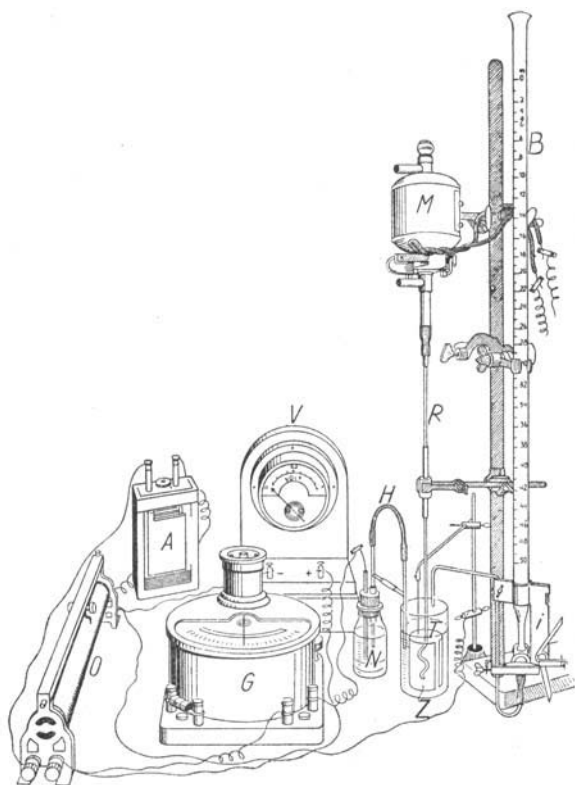
Da nun der Äquivalenzpunkt einer Reaktion der Titrationsendpunkt ist, so ist das Gleichgewichtspotential für diesen Punkt auch das Gleichgewichtspotential für den Titrationsendpunkt, also für den Punkt, an dem gerade äquivalente Stoffmengen zusammengekommen sind. Das Potential für diesen Punkt wird das Umschlagspotential U genannt. Und dieses Umschlagspotential ist es nun, das die elektrometrische oder potentiometrische Titration als Indikator für den Titrationsendpunkt benutzt.

In der Praxis läßt sich diese Methode nun in verschiedenster Form verwenden. Wir werden uns hier aber nur mit der Besprechung der beiden wichtigsten begnügen. Es sind beides sogenannte Nullmethoden und beruhen auf dem Meßverfahren von Potentialunterschieden nach der Kompensationsmethode.

Die erste Methode (siehe Fig.²⁾) stellt sich mit Hilfe eines Akkumulators A und eines Widerstandes O das bekannte Umschlagspotential U der zu untersuchenden Reaktion her. Gegen dieses Potential schaltet man ein galvanisches Element, bei dem die eine Zelle T aus der zu untersuchenden Lösung, und die andere aus einer solchen Zelle N besteht, die das Nullpotential zeigt, gegen die das Umschlagspotential gemessen war. (Auf die Messung von Umschlagspotentialen können wir hier nicht näher eingehen.) Die beiden Pole dieses Elementes schaltet man nun gegen das festgelegte Potential U über

²⁾ Fig. 21, Seite 84, aus Dr. Erich Müller: Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. IV. verb. Auflage. Verlag Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1926.

ein Galvanometer G kurz. Vor Beginn der Titration herrscht nun eine Potentialdifferenz zwischen T und N, die verschieden von U ist. Es wird also zwischen U und dem Element ein Strom fließen, den das Galvanometer anzeigt. Während der Titration ändert sich aber das Potential des Elementes, bis es schließlich gleich U wird. In diesem Moment geht das Galvanometer sprunghaft durch Null — der Titrationsendpunkt ist erreicht. Die bis zu diesem Punkt verbrauchte Kubikzentimeter-

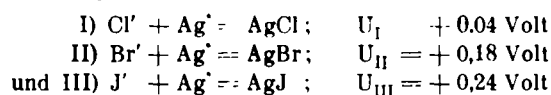


anzahl Reagens läßt den Gehalt der zu untersuchenden Lösung an dem zu bestimmenden Stoff berechnen. Wird über den Titrationsendpunkt hinaus Reagens hinzugefügt, so schlägt das Galvanometer über den Nullpunkt hinweg nach der entgegengesetzten Seite aus.

Die andere Methode setzt die Kenntnis des Umschlagspotentials nicht voraus. Sie arbeitet so, daß von einem galvanischen Element die eine Zelle aus der zu untersuchenden Lösung mit Elektrode besteht, die andere eine Lösung enthält, deren Elektrodenpotential das Umschlagspotential ist. Verbindet man nun die beiden Pole dieses Elementes durch ein Galvanometer, so wird dann in dem Punkt durch das Galvanometer kein Strom fließen, wenn der zu untersuchenden Lösung so viel Reagens hinzugefügt ist, daß die darin befindliche Elektrode auch das Umschlagspotential zeigt. Die bis zu diesem Punkt verbrauchte Menge Reagens läßt wiederum den Gehalt der zu bestimmenden Lösung berechnen.

Diese Methoden, den Endpunkt einer Titration oder überhaupt einer Ionenreaktion zu erkennen, sind nun von den äußeren Faktoren, die die Erkennung des Umschlagspunktes erschweren oder unmöglich machen, unabhängig und lassen sich mit geeignet gewählten Elektroden mit gleicher Genauigkeit auf Fällungsreaktionen, auf azidimetrische und auf oxydimetrische Titrationen beliebiger Art anwenden. Aber die potentiometrische Maßanalyse hat noch einen ganz besonderen Vorzug

gegenüber den alten Methoden darin, daß sie gestattet, auch chemisch sehr ähnliche Stoffe, wie z. B. Chlor, Brom und Jod, nebeneinander zu titrieren. Denn die Umschlagspotentiale für die Reaktionen:



sind sehr verschieden und liegen praktisch bei den in der Tabelle angegebenen Werten. Hat man also z. B. eine Lösung, die die drei Ionen Cl', Br' und J' enthält, zu untersuchen, so steigt das Potential einer eingehängten Silberelektrode bei Zugabe von AgNO₃-Lösung zunächst allmählich, dann schnell bis 0,04 Volt an; an diesem Punkt ist alles Jod ausgefällt, bei weiterer Zugabe von AgNO₃ steigt das Potential zunächst langsam weiter an, springt aber dann in dem Punkt, in dem alles Brom gefällt ist, plötzlich auf 0,18 Volt, um ein drittes Mal langsam weiter und schließlich auf 0,24 Volt zu steigen, wenn auch das Chlor niedergeschlagen ist. Aus den zur Erreichung der einzelnen Umschlagspotentiale verbrauchten AgNO₃-Mengen läßt sich dann der Gehalt der Lösung an den drei Halogenen berechnen. Ähnlich kann man z. B. Zn und Cd nebeneinander mit Kaliumferrocyanid oder auch z. B. dreiwertiges Titan neben vierwertigem Uran und zweiwertigem Eisen mit Kaliumpermanganat titrieren. Ganz entsprechend liegt es auch bei der Titration von Säuren und Basen. Allen diesen Titrationen wird zwar dadurch eine Grenze gesetzt, daß die Gleichgewichtskonstanten der betreffenden Reaktionen zu groß, resp. die Dissoziationskonstanten der Säuren und Basen bei der Azidimetrie zu klein sein können, als daß man noch einen Potentialsprung im Äquivalenzpunkt erkennen könnte. Aber die praktische Grenze ist den älteren Methoden gegenüber so weit hinausgeschoben, daß sich nur wenig Kombinationen finden lassen, die nicht durchführbar sind.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Potentiometrie in der Technik ein sehr wertvolles Hilfsmittel sein kann. Hat man z. B. irgend eine Ionenreaktion im großen auszuführen, wo sich die zur Reaktion benötigten Mengen nur schwer abmessen lassen, dann braucht man in das Reaktionsgefäß nur eine geeignete Elektrode hineinzuhängen und mit der, der Reaktion entsprechenden Umschlagselektrode zu verbinden, so wie das bei der Besprechung der zweiten potentiometrischen Titrationsmethode (s. oben) beschrieben ist, und kann nun das Galvanometer so einrichten, daß sein Zeiger in dem Moment, wo er durch Null geht, einen elektrischen Stromkreis schließt. Ist in diesen Stromkreis eine Signallampe eingeschaltet, so wird sie aufleuchten, wenn die Reaktion in dem großen Gefäß beendet ist, denn das ist ja der Moment, in welchem das Galvanometer durch Null geht. An Stelle der Signallampe kann man aber auch einen Motor verwenden, der mit dem Hahn desjenigen Gefäßes verbunden ist, aus dem die Reagenslösung in das Reaktionsgefäß fließt. In dem Moment, wo der Stromkreis, in den der Motor eingeschaltet ist, durch das Galvanometer geschlossen wird, kann dann der Motor den Hahn des Reagensgefäßes schließen. Man erreicht damit eine automatische Einstellung des zur Reaktion notwendigen Mischungsverhältnisses.

Die zweite Methode, die die elektrischen Eigenschaften von Lösungen zur Erkennung des Titrationsendpunktes benutzt, ist die konduktometrische oder Leitfähigkeitsanalyse. Sie benutzt die Änderung der Leit-

fähigkeit einer Lösung zur Indikation dieses Punktes. Auch hier müssen wir zunächst die theoretischen Grundlagen besprechen, wobei wir uns auf die alten klassischen Ableitungen beschränken wollen, die für unsere praktischen Zwecke genügen, ohne auf die modernen Fassungen der elektrolitischen Dissoziationstheorie einzugehen.

Nach F a r a d a y beruht die Fähigkeit der Lösungen, den elektrischen Strom zu leiten, auf der Anwesenheit von Ionen, die als Träger der Elektrizität fungieren. Aber nicht jede Lösung leitet den Strom, sondern nur die von Säuren, Salzen und Basen, kurz, nur die Lösungen von Elektrolyten. Nach der Theorie von Arrhenius spaltet sich jeder Elektrolyt in der Lösung bis zu einem bestimmten Bruchteil α in die Ionen; und die Leitfähigkeit einer Lösung wird um so größer, je mehr Ionen in der Lösung vorhanden sind. Da nun die Anzahl der Ionen in einer Lösung mit der Zunahme der nicht dissoziierten Verbindung in der Lösung wachsen muß, so muß die spezifische Leitfähigkeit κ einer Lösung

$$\kappa = C \alpha L$$

sein, wobei C die Konzentration des gelösten Stoffes in Molen, α der Dissoziationsgrad, L eine Konstante und κ die Leitfähigkeit einer Flüssigkeitssäule von 1 cm Höhe und dem Querschnitt von 1 cm² ist.

Betrachtet man nun die Leitfähigkeit von Lösungen, die alle ein Mol gelöst enthalten, so wird deren Leitfähigkeit Λ , wenn C die Zahl der Mole im Kubikzentimeter ist,

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} = \alpha L,$$

gleich dem sogenannten Äquivalentleitvermögen.

Dieses Äquivalentleitvermögen ist nun keineswegs für alle Elektrolytlösungen gleich. Es hängt vielmehr einerseits von der Konzentration der Lösung und andererseits von der Natur der Ionen in der Lösung ab. Von der Konzentration hängt es insofern ab, als es mit zunehmender Verdünnung zunimmt, denn α , der Dissoziationsgrad, nimmt mit der Verdünnung zu und wächst schließlich bis $\alpha = 1$, wenn die Verdünnung sehr groß geworden ist. Das Äquivalentleitvermögen nimmt in diesem Punkte den Wert

$$\Lambda_{(\alpha=1)} = L = \Lambda_{\infty} \text{ an, so daß } \Lambda = \alpha \Lambda_{\infty} \text{ ist.}$$

Auch Λ_{∞} ist für die verschiedenen Elektrolyte verschieden, es hängt von der Art des Elektrolyten resp. von der Art der Ionen ab, in die der Elektrolyt zerfällt. Und zwar ist die Leitfähigkeit eines Elektrolyten in „unendlich“ verdünnter Lösung gleich der Summe der Leitfähigkeiten, die die einzelnen Ionen haben würden, wenn sie allein die Leitung besorgten. Also wird

$$\Lambda_{\infty} = L_K + L_A \text{ und } \Lambda = \alpha \Lambda_{\infty} = \alpha (L_K + L_A),$$

wenn L_K die Leitfähigkeit der Kationen und L_A die Leitfähigkeit der Anionen bedeutet. Die Leitfähigkeit eines Ions ist nun offenbar durch seine Beweglichkeit in der Lösung gegeben. Das Verhältnis der Beweglichkeit der Anionen zu der der Kationen läßt sich nun nach Hittorf aus der leicht meßbaren Überföhrungszahl n berechnen; es ist nämlich

$$\frac{L_K}{L_A} = \frac{1-n}{n}.$$

Aus dieser und der vorigen Gleichung kann man nun die Einzelwerte von L_K und L_A bestimmen, die die Grundlage für die konduktometrische Titrationsmethode abgeben.

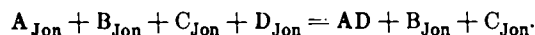
Der Wert $\Lambda = \alpha (L_K + L_A)$ gilt zwar nur für Zimmertemperatur, ändert sich aber mit der Temperatur so wenig, daß wir das hier nicht zu berücksichtigen brauchen.

Um eine bessere Vorstellung zu bekommen, bringen wir hier zunächst eine kleine Tabelle, die die L -Werte für einige Ionen bei 18° angibt, wo L die Beweglichkeit — ausgedrückt durch die Geschwindigkeit in 10⁻⁵ cm/sec. bei einem Spannungsabfall von 1 Volt/cm — bedeutet. Die L -Werte sind der Größe nach geordnet.

| | | | | | | | | | |
|---------|---------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------|-----------------------------|-----------------------------|-------|
| Kation: | Li | Na | $\frac{1}{2}$ Zn | $\frac{1}{2}$ Sr | $\frac{1}{2}$ Ca | Ag | $\frac{1}{2}$ Ba | K | H |
| L_K : | 33,4 | 43,5 | 46,0 | 51,0 | 51,0 | 54,3 | 55,0 | 64,6 | 316,0 |
| Anion: | JO_3 | CH_3CO_2 | NO_2 | Cl | J | Br | $\frac{1}{2}$ SO_4 | $\frac{1}{2}$ CO_3 | OH |
| L_A : | 33,9 | 35,0 | 61,7 | 65,5 | 66,5 | 67,6 | 68,0 | 70,0 | 174,0 |

Fügt man nun zu einer Elektrolytlösung, die eine bestimmte Leitfähigkeit l haben möge, einen anderen Elektrolyten, der mit dem ersten nicht reagiert, hinzu, so wird die Leitfähigkeit wachsen, denn die Ionenkonzentration der Lösung wird ja erhöht. Tritt aber zwischen dem zugefügten und dem in Lösung befindlichen Stoff eine Reaktion ein, und bildet sich dabei eine nicht dissoziierte oder unlösliche Verbindung, so sind verschiedene Fälle zu unterscheiden.

Betrachten wir allgemein die Reaktion zwischen zwei Elektrolyten AB und CD, $\text{AB} + \text{CD} \rightleftharpoons \text{AD} + \text{BC}$, und nehmen wir an, daß die entstehende Verbindung AD die wenig dissoziierte oder unlösliche Verbindung sei, so stellt sich die Gleichung in Ionenform geschrieben dar:



Wir sehen, daß die B-Ionen in der Lösung bleiben, sie spielen also für eine eventuelle Leitfähigkeitsänderung keine Rolle. Die A-Ionen aber verschwinden, entsprechend der Zugabe von D-Ionen aus der Lösung und werden durch die C-Ionen ersetzt.

Da nun die Leitfähigkeit einer Lösung von der Summe der Beweglichkeiten der einzelnen Ionen abhängt, sind nun offenbar drei verschiedene Fälle zu unterscheiden.

1. Die Beweglichkeit der C-Ionen ist kleiner als die Beweglichkeit der A-Ionen.

Vor Beginn der Titration, vor dem Zufügen von CD zur Lösung AB also, sei die Leitfähigkeit wieder l , die ja eine Funktion von $(L_A + L_B)$ ist. Kommen nun zu dieser Lösung C- und D-Ionen, so werden die B-Ionen nicht beeinflusst, sie sind sowohl vor als auch nach der Reaktion in der Lösung vorhanden. Die A-Ionen aber, die mit den hinzukommenden D-Ionen eine nicht dissoziierte Verbindung bilden, verschwinden aus der Lösung; dafür treten aber die C-Ionen an ihre Stelle, die eine kleinere Beweglichkeit haben als die A-Ionen. Das heißt die Gesamtleitfähigkeit der Lösung nimmt ab, und zwar nimmt sie solange ab, wie noch A-Ionen durch die D-Ionen der Lösung entzogen und dabei durch C-Ionen ersetzt werden. Von dem Punkt an aber, wo die letzten A-Ionen verbraucht sind, also vom Äquivalenzpunkt, vom Titrationsendpunkt ab, wird die Leitfähigkeit der Lösung stark ansteigen, denn nun kommen ja bei weiterer Zugabe von CD sowohl C- als auch D-Ionen in die Lösung und bleiben darin bestehen, denn alle A-Ionen, die vorher die D-Ionen weggingen, sind aus der Lösung ent-

fernt. Außerdem nimmt nach dem Reaktionsendpunkt die Leitfähigkeit der Lösung viel stärker zu, als sie vorher abgenommen hatte, denn vorher wurde nur ein schnelleres Ion durch ein langsames ersetzt; von diesem Punkt an aber werden zwei Ionen hinzugefügt, die nun beide zur Erhöhung der Leitfähigkeit beitragen.

2. Die Beweglichkeit der C-Ionen ist gleich der Beweglichkeit der A-Ionen.

In diesem Fall wird beim Zufügen von CD die Leitfähigkeit der AB-Lösung konstant bleiben, denn bei der Reaktion werden nur die A-Ionen durch die D-Ionen aus der Lösung entfernt; dafür aber durch die gleich gut leitenden C-Ionen ersetzt; bis zum Reaktionsendpunkt wird also an der Leitfähigkeit nichts geändert. Von diesem Punkt an aber, in dem ja nun wieder alle A-Ionen entfernt sind, können die jeweils hinzukommenden D-Ionen nicht weggefangen werden; sie bleiben vielmehr mit den ja auch weiter hinzukommenden C-Ionen in der Lösung und bewirken ein Ansteigen der Leitfähigkeit vom Äquivalenzpunkt an.

3. Die Beweglichkeit der C-Ionen ist größer als die der A-Ionen.

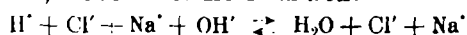
Hierbei wird die Leitfähigkeit bis zum Reaktionsendpunkt schwach ansteigen, denn die langsameren A-Ionen werden durch die schnelleren C-Ionen verdrängt, während die gleichzeitig mit den C-Ionen in die Lösung kommenden D-Ionen mit den A-Ionen zusammen verschwinden. Beim Endpunkt der Reaktion aber, bei dem ja alle A-Ionen entfernt sind, beginnt ein viel stärkerer Anstieg der Leitfähigkeit, der mehr als doppelt so schnell ist, als der erste Anstieg bis zum Äquivalenzpunkt.

Man sieht also, daß in allen denkbaren Fällen, aber nur unter der Voraussetzung, daß sich nicht dissoziierte oder unlösliche Verbindungen bilden, am Reaktionsendpunkt eine plötzliche Änderung der Leitfähigkeit oder besser eine plötzliche Änderung der Geschwindigkeit der Leitfähigkeitsänderung stattfindet.

Diese Tatsache benutzt man nun so zur Titrationsanalyse, daß man zur verdünnten Untersuchungslösung, die sich in einem Leitfähigkeitsmeßgefäß befindet, nach und nach eine konzentrierte Reagenslösung von bekanntem Gehalt aus einer Bürette zufließen läßt. Von Zeit zu Zeit mißt man die Leitfähigkeit der Lösung und trägt sich die zugefügten Kubikzentimeter-Anzahlen der bis zum betreffenden Punkt verbrauchten Reagenslösung gegen die gefundene Leitfähigkeit in einem Koordinatensystem auf. Dabei erhält man zwei gerade Linien mit verschiedenen Neigungen, die sich in demjenigen Punkt, in dem die Reaktion beendet ist, die sich also im Titrationsendpunkt schneiden. Die diesem Schnittpunkt entsprechende Anzahl von Kubikzentimetern Reagenslösung läßt dann in üblicher Weise den Gehalt der zu untersuchenden Lösung an dem zu bestimmenden Stoff berechnen.

Die Verwendungsmöglichkeit dieser Methode ist ähnlich der der potentiometrischen und bietet, was die Unabhängigkeit von rein äußeren Umständen betrifft, die gleichen Vorteile wie diese. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt aber bei der Azidimetrie, denn bei den Neutralisationsanalysen zwischen Basen und Säuren spielen die besonders leicht beweglichen H'- und OH'-Ionen die Hauptrolle.

Wenn man also z. B. Salzsäure mit Natronlauge zu titrieren hat, wobei sich die Reaktion:



abspielt, dann hat man eine Reaktion vor sich, bei der das leichtbewegliche H'-Ion durch das schwerer bewegliche Na'-Ion ersetzt wird. War also die Leitfähigkeit der Lösung vor Beginn der Titration

$$l = C\alpha(L_{\text{H}^+} + L_{\text{Cl}^-}) = C\alpha(316 + 65,5) = C\alpha \cdot 381,5,$$

so ist sie beim Titrationsendpunkt, in dem alles H-Ion durch Na' ersetzt ist,

$$l_1 = C_1\alpha_1(L_{\text{Na}^+} + L_{\text{Cl}^-}) = C_1\alpha_1(43,5 + 65,5) = C_1\alpha_1 \cdot 109.$$

Da nun für diesen Fall $C\alpha$ fast genau gleich $C_1\alpha_1$ ist, so verhalten sich die beiden Leitfähigkeiten vor dem Beginn und beim Endpunkt der Titration wie 1 : 1, ungefähr gleich wie 400 : 100 oder ungefähr 4 zu 1, d. h. während der Titration bis zum Reaktionsendpunkt ist die Leitfähigkeit auf ungefähr ein Viertel des Anfangswertes gesunken; von diesem Punkt an aber steigt nun bei weiterem Zusatz von NaOH die Leitfähigkeit plötzlich stark an, denn von jetzt an bleiben die hinzukommenden Na'- und die sehr beweglichen OH'-Ionen in der Lösung.

Ähnlich ist es bei schwachen Säuren und schwachen Basen, nur spielt hier der Dissoziationsgrad α und die Konzentration eine wesentliche Rolle; sie machen den Knick im Titrationsendpunkt etwas undeutlicher. Es ist aber möglich, so schwache Säuren wie z. B. Borsäure oder Blausäure mit Dissoziationskonstanten von der Größenordnung 10^{-9} genau zu titrieren. Bei diesen Titrationen findet von vornherein ein Anstieg der Leitfähigkeit statt, denn da die Eigenleitfähigkeit dieser Säuren praktisch gleich Null zu setzen ist, tritt bei Zusatz von Basen eine Leitfähigkeit auf, weil bei der Neutralisation aus der fast gar nicht dissoziierten Säure ein gut dissoziiertes Salz wird. Bis zum Neutralisationspunkt werden die leicht beweglichen OH'-Ionen der neutralisierenden Base von den H-Ionen der Säure weggefangen. Von diesem Punkt an bleiben sie in der Lösung und vergrößern die Leitfähigkeit dann erheblich.

Genau wie bei der potentiometrischen kann man auch bei dieser Methode verschiedene Säuren, deren Dissoziationskonstanten nicht zu nahe beieinander liegen, nebeneinander titrieren. Hierbei treten dann mehrere Knickpunkte in dem Leitfähigkeits-Kubikzentimeteranzahl-Diagramm auf, die den jeweiligen Neutralisationspunkten entsprechen.

Ganz ähnlich wie diese Neutralisationstitrationen verlaufen die Fällungstitrationen. Dagegen sind Oxydationsreaktionen mit dieser Methode nur in ganz seltenen Fällen zu verfolgen, da bei diesen in den allermeisten Fällen keine schwerlöslichen oder undissoziierten Verbindungen auftreten, so daß die Leitfähigkeit der Lösungen während der Titration dauernd und meist gradlinig ansteigt.

Vor der potentiometrischen Methode hat die konduktometrische den Vorteil, mit einer einfachen Apparatur auszukommen; sie hat dafür aber den Nachteil, nicht so allgemein anwendbar zu sein.

Zum Schluß sei auf die Literatur hingewiesen: Für die potentiometrische Analyse ist das Buch von Erich Müller: Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, IV. Auflage, Dresden und Leipzig 1926, grundlegend und enthält ausführliche Angaben über alle bis dahin erschienenen Veröffentlichungen aus diesem Gebiet. Für die konduktometrische Analyse ist das Buch von I. M. Kolthoff: Konduktometrische Titration, Dresden und Leipzig 1923, zu empfehlen, welches seinerseits die Literatur dieses Gebietes erschöpfend aufführt.