

## Mögliches und Unmögliches in der potentiometrischen Analyse.

Von Prof. Dr. FRIEDRICH L. HAHN, Chemisches Institut der Universität Frankfurt a. M.

(Eingeg. 29. Oktober 1931.)

Wenn heute jemand behauptete, er habe einen Einzelkristall gefällten Bariumsulfats ausmessen wollen, und dieses Vorhaben sei ihm mit einer Schublehre aus Metall zwar mißlungen, mit einer hölzernen aber geglückt, würde sich für die Veröffentlichung dieser Arbeit wohl eine wissenschaftliche Zeitschrift finden? Chemisch-analytische Arbeiten von gleicher Folgerichtigkeit werden nicht selten gedruckt und kritiklos referiert.

A. Sanfourche<sup>1)</sup> berichtet über potentiometrische Titrierungen von  $1/10$ -molarer Phosphorsäure mit  $n/10$ -NaOH; die Absättigung der dritten Stufe sei an der Wasserstoffelektrode nicht erkennbar gewesen, wohl aber an der Chinhydronelektrode. Bemerkenswert sei, daß die Chinhydronelektrode nur bei  $\text{ph} \leq 9$  ansprechen soll, während hier  $\text{ph} = 12,4$  ist. Scheinbar also hat ein aus theoretischen Gründen als unzweckmäßig angesehenes Werkzeug bei der praktischen Erprobung mehr leisten können als das anerkannte. In Wirklichkeit aber liegt offensichtlich eine grobe Täuschung vor.

Eine theoretische Annahme darf wohl als unbedingt gesichert gelten: Wenn in der Reagens-Potential-Kurve bei der Absättigung einer Säure überhaupt kein Wendepunkt auftritt, dann kann er auch mit der empfindlichsten Elektrode und der denkbar größten Meßgenauigkeit nicht gefunden werden. Und ebenso: Auch unsere besten Apparate legen die Potentiale der einzelnen Maßpunkte nicht völlig fehlerfrei, sondern nur mit einer bestimmten Unsicherheit fest; unsere Messungen bestimmen also nicht eine Reagens-Potential-Kurve, sondern zwei mehr oder weniger eng benachbarte Grenzkurven, zwischen denen der tatsächliche Kurvenzug liegen muß. Ist nun die Einbiegung der Reagens-Potential-Kurve am Wendepunkt so gering, daß sie völlig im Raum zwischen den Grenzkurven Platz hat, dann ist der Wendepunkt zwar vorhanden, aber mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht nachweisbar. Da diese Dinge noch zu wenig bekannt sind, mag die erwähnte Mitteilung den Anlaß bieten, folgende Fragen allgemein zu klären.

Unter welchen Bedingungen kann bei der Titration einer Säure<sup>2)</sup> überhaupt noch ein Wendepunkt in der Reagens-Potential-Kurve auftreten?

Unter welchen Bedingungen kann er erkannt werden, wenn die einzelne Potentialmessung mit einem Fehler von  $\pm A$  Millivolt behaftet sein kann? Oder umgekehrt: Wie groß darf die Unsicherheit der einzelnen Potentialmessung höchstens sein, wenn eine bestimmte Titration durchführbar sein soll?

Wie liegen die Dinge bei Säuregemischen und bei mittleren Stufen mehrbasischer Säuren? Wie bei anderen Titrationsarten?

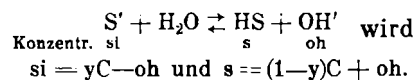
## I.

Titriert werde die Säure SH; wir bezeichnen die Konzentration an undissoziierter Säure mit  $s$ , die Konzentration der Ionen mit  $si$ , die Gesamtkonzentration sei  $C = s + si$ . Der Sättigungsgrad sei  $y^3)$ , so daß also, wenn

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 192, 1225 [1931]; Chem. Ztrbl. 1931, II. [1883].

<sup>2)</sup> Für Basen gelten die gleichen Ableitungen.

das Salz völlig und die Säure gar nicht dissoziiert ist und keinerlei Hydrolyse eintritt,  $si = yC$  und  $s = (1-y)C$  sein muß. Infolge der Reaktion



Es ist also die Dissoziationskonstante der Säure

$$(1) K_s = \frac{h \cdot si}{s} = \frac{K_w \cdot si}{oh \cdot s} = \frac{K_w}{oh} \cdot \frac{yC - oh}{(1-y)C + oh}. \text{ Setzen wir}$$

$$(2) \frac{K_s}{K_w} = K \text{ und } oh = x, \text{ so wird}$$

$$(3) y = \frac{x^2 K + x(KC + 1)}{xKC + C}$$

Bezeichnen wir nun noch mit  $x_0 = oh_0$  die Hydroxylionenkonzentration am Ausgleich<sup>4)</sup>, also für  $y = 1$ , so daß der Potentialabstand vom Ausgleich gegeben ist durch

$$(4) \epsilon_0 - \epsilon = x \ln \frac{x}{x_0}$$

so ist unsere erste Frage auf die Form gebracht, unter welchen Bedingungen an der Stelle  $y = 1$  ein Maximum des Differentialquotienten  $\frac{d\epsilon}{dy}$  auftreten kann. Es ist also die zweite Ableitung  $\frac{d^2\epsilon}{dy^2}$  zu bilden und gleich Null zu setzen, was über  $\frac{d\epsilon}{dy} = \frac{d\epsilon}{dx} : \frac{dy}{dx}$  leicht möglich ist. Führt man die Rechnung durch, so erhält man

$$(5) x^2 K^2 - 1 = F(x, K, C)$$

wobei in der Funktion  $F$  nur positive Glieder vorkommen. Da nun  $x$ ,  $K$  und  $C$  sämtlich positiv sind, kann diese Gleichung nur erfüllt sein für

$$(6) x^2 K^2 > 1 \text{ oder } x > \frac{1}{K}$$

$$y = 1 \text{ ergibt aus Gleichung 3}$$

$$(7) Kx^2 + x = C, \text{ darein eingesetzt } x > \frac{1}{K}$$

$$(8) C > \frac{2}{K} \text{ oder } CK_s > 2K_w \text{ (nach Gleichung 2).}$$

Die dritte Dissoziationskonstante<sup>5)</sup> der Phosphorsäure ist gleich oder ein wenig kleiner als  $10^{-14}$ . Titriert man eine  $1/10$ -molare Phosphorsäure mit  $n/10$  Lauge, so ist die Lösung am dritten Ausgleich  $1/10 = 2,5 \cdot 10^{-2}$  molar, und es ist  $C \cdot K_s = 2,5 \cdot 10^{-13}$ , d. h. der Wendepunkt ist vorhanden. Ist er aber erkennbar?

## II.

Ist eine einzelne Potentialmessung mit einer Unsicherheit von  $\pm A$  Millivolt behaftet, so kann ein Potentialschritt, als Differenz zweier Potentialmessungen, um

<sup>3)</sup> Er ist die an einem bestimmten Titrationspunkt bereits zugefügte Laugenmenge dividiert durch die zur vollen Sättigung erforderliche, also  $y = 0$  für die Säure,  $y = 1$  für das Salz.

<sup>4)</sup> Ausgleich = Äquivalenzpunkt.

<sup>5)</sup> Konzentrationskonstante nach Niels Bjerrum und Augusta Unmack, Kong. Danske Vidensk. Selskabs, mat.-fysiske Medd. IX, 1 [1929], S. 143, Formel VI, 47.  $\text{pKc}''' = 12,505 - 1,65 \sqrt{c_{\text{Na}^+}} + 0,185 c_{\text{Na}^+}$ . Der Wert ist nach oben abgerundet, um keinesfalls zu ungünstige Bedingungen zu errechnen.

$\pm 2$  A gefälscht werden. Ein Größenunterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden Potentialschritten ist also nur dann mit Sicherheit feststellbar, wenn sie um wenigstens 4 A voneinander verschieden sind. Nun sind die Potentialschritte errechenbar, wenn man die Konzentration der Salzlösung am Ausgleich, die Dissoziationskonstante der Säure und die Größe des einzelnen Reagenszusatzes vorgibt; man kann also für vorgegebene Titrationsbedingungen ausrechnen, um welchen Betrag in Millivolt sich der größte und der zweitgrößte Potentialschritt einer Titration höchstens unterscheiden können. Nur wenn die Unsicherheit einer einzelnen Potentialmessung weniger als ein Viertel dieses Unterschiedes beträgt, kann der Umschlag mit Sicherheit erkannt werden.

Eine Formel für die Abhängigkeit des erlaubten Maßpunktfehlers A von den Titrationsbedingungen ist schon früher abgeleitet worden<sup>6)</sup>. Wir können sie so umformen, daß sie das Produkt aus Dissoziationskonstante und Salzkonzentration als Funktion von Meßgenauigkeit und Maßteilgröße darstellt; sie lautet dann<sup>7)</sup>:

$$(9) \lg \frac{C \cdot K_s}{K_w} = 14 + \lg C - p_s \geq 2 \lg \frac{v_u}{\Delta v} + 0,85 \lg A + 0,5 = T_m.$$

Darin ist  $v_u$  der Laugenverbrauch bis zum Ausgleich (bei einbasischen Säuren von der Säure bis zum Salz, bei mehrbasischen von der vorletzten bis zur letzten Stufe) und  $\Delta v$  die jeweils zwischen zwei Maßpunkten zugegebene Laugenmenge.

Alkalisalze schwacher Säuren können als Basen titriert werden, ohne daß die frei werdende Säure die Bestimmung stört; als Bedingung für die Durchführbarkeit erhält man mit entsprechender Ableitung

$$(10) \lg \frac{nC}{K_s} = p_s + \lg C + \lg n \geq T_m.$$

Dabei ist C die Konzentration an freier Säure in der Endlösung und n die Anzahl titrierbarer Alkaliatome, die auf ein Mol Säure im Salz gebunden ist, also z. B.  $n = 2$  für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (das bis zur völligen Zerlegung titriert wird, so daß  $K_s = K_{1(\text{CO}_2)}$  ist;  $n = 1$  für  $\text{NaHCO}_3$ ) oder  $n = 0,5$  für Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $K_s = K_{1(\text{H}_3\text{BO}_3)}$ ).

Schließlich ist:

$$(11) \lg \frac{nK_1}{K_2} = p_2 - p_1 + \lg n \geq T_m$$

wenn eine stärkere Säure ( $K_1$ ) in n-mal so großer Menge vorhanden ist wie eine schwächere Säure ( $K_2$ ) und ohne Störung durch die schwächere titriert werden soll. Die gleiche Formel gilt für mittlere Stufen mehrbasischer Säuren ( $n = 1$ ).

Mit einer einzigen Tabelle, die  $T_m$  als Funktion von A und  $v_u/\Delta v$  darstellt, kann man demnach in allen drei Fällen sofort die Unbekannte abschätzen, wenn von den vier Größen: Konstante, Konzentration (bzw. Konstanten- und Konzentrationsquotient), Meßgenauigkeit und Titriergenauigkeit drei gegeben sind, während nach der vierten gefragt wird.

Tabelle 1.

	Zulässige Werte von $T_m$ für $v_u/\Delta v =$							
	5	10	20	50	100	200	500	1000
0,01	0,2	0,8	1,4	2,2	2,8	3,4	4,2	4,8
0,1	1,0	1,6	2,2	3,0	3,6	4,2	5,0	5,6
0,2	1,3	1,9	2,5	3,3	3,9	4,5	5,3	5,9
0,5	1,6	2,2	2,8	3,6	4,2	4,8	5,6	6,2
1	1,9	2,5	3,1	3,9	4,5	5,1	5,9	6,5
2	2,1	2,7	3,3	4,1	4,7	5,3	6,1	6,7
5	2,5	3,1	3,7	4,5	5,1	5,7	6,5	7,1
10	2,7	3,3	3,9	4,7	5,3	5,9	6,7	7,3

$v_u$  = Gesamtverbrauch an Titrier-Reagens.

$\Delta v$  = Einzelner Reagenszusatz.

A = Unsicherheit der einzelnen Potentialmessung (Millivolt).]

$p = -\lg K$  = Stärke-Exponent der titrierten Säure oder Base.

C = Salz-Konzentration am Ausgleich.

Bedingungen:

$14 + \lg C - p > T_m$ , wenn eine Säure oder Base titriert werden soll.

$p + \lg C + \lg n > T_m$ , wenn sie unwirksam sein soll.

$p_2 - p_1 + \lg n > T_m$  für die Titration einer stärkeren neben einer schwächeren Säure oder Base.

Bei den Titrationen von *Sanfourche* war  $C = 2,5 \cdot 10^{-2} = 10^{-1,6}$ ,  $p_s = p_3 (\text{H}_3\text{PO}_4) = 11$ ,  $14 + \lg C - p_s = 1,4$ . Das bedeutet: Wenn zwischen sekundärem und tertiärem Salz 10 cm<sup>3</sup> Lauge verbraucht wurden und der einzelne Reagenszusatz  $1/20$  davon, d. h. 0,5 cm<sup>3</sup>, betrug, so müßte die einzelne Potentialmessung auf 0,01 mV gesichert gewesen sein; eine solche Meßgenauigkeit gibt es nicht. Bei Reagenszusätzen von 1 cm<sup>3</sup> müßte der mögliche Fehler immer noch kleiner als 0,1 mV sein, und erst bei Reagenszusätzen von je 2 cm<sup>3</sup> (auf je 10 cm<sup>3</sup> Gesamtverbrauch!) kommt der zulässige Fehler in ein Gebiet, das wir bei allgeringster Messung gerade erreichen. Die Mitteilung von *Sanfourche* enthält keinerlei Angaben darüber, daß er so ungewöhnlich große Reagenszusätze angewandt und eine derartige Meßgenauigkeit erreicht hat, die Diagramme aber weisen eine viel zu große Durchbiegung der gemessenen Kurven aus; und da er andererseits mit der Wasserstoffelektrode keinen Wendepunkt fand, bleibt für den Befund mit der Chinhydron-elektrode nur eine Erklärung: Es wurde das in Form von Chinhydron zugesetzte Hydrochinon als einbasische Säure mittitriert. Dafür spricht auch, daß der Wendepunkt nach den Angaben von *Sanfourche* zwar stets sichtbar, aber einwandfrei („nette“ im Französischen) nur dann war, wenn die Lösung bei der Alkalität des dritten Ausgleichs nahezu an Chinhydron gesättigt wurde<sup>8)</sup>.

Die Formeln 9 bis 11 und Tabelle 1 geben die Größe des Reagenszusatzes, als Bruchteil des Gesamtverbrauches gewertet, bei welcher der größte Potentialschritt eben noch erkannt werden kann<sup>10)</sup>; zu einer sicheren Festlegung des Umschlages wird der einzelne Reagenszusatz also mehrfach so groß gewählt werden müssen. Trotz dieser Vergrößerung von  $\Delta v$  aber ist die erreichbare Titriergenauigkeit sogar noch etwas besser, als sie der Quotient  $\frac{v_u}{\Delta v}$  in Tabelle 1 erscheinen läßt, denn durch Interpolation aus den drei größten Potentialschritten kann der Endpunkt auf einen kleinen Bruchteil des einzelnen Reagenszusatzes genau festgelegt werden<sup>11)</sup>. Die günstigste Größe des Reagenszusatzes ist dann erreicht, wenn der größte Potentialschritt bis

<sup>6)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (A) 151, 80 [1930]. Die Symbole sind gegen die dort gebrauchten etwas geändert.

<sup>7)</sup>  $p_s = -\lg K_s$  (oder  $p_b = -\lg K_b$ ) ist der Stärkeexponent der Säure oder Base,  $K_w$  das Ionenprodukt des Wassers. —  $T_m$  = Titrierbarkeitsgrenze für Mindestreagenszusätze.

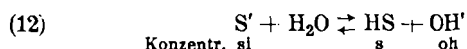
<sup>8)</sup> Natürlich nur bei Titration von kalten, verdünnten Lösungen, aus denen kein CO<sub>2</sub> entweicht!

<sup>9)</sup> Daß Phosphorsäure in so verdünnter Lösung am dritten Ausgleich tatsächlich keinen erkennbaren Umschlag gibt, ist von zuverlässigen Forschern wiederholt festgestellt worden; daß übereinstimmend mit der Berechnung bei stärkeren Konzentrationen der Umschlag mühelos erfaßt werden kann (selbstverständlich mit der Wasserstoffelektrode), wurde kürzlich gezeigt. Ztschr. physikal. Chem. (A) 151, 80 [1930].

<sup>10)</sup> Es ist bei allen Berechnungen angenommen, daß der Ausgleich gerade in der Mitte eines Maßteiles liegt; fällt er dagegen mit einem Maßpunkt zusammen, so entspricht das einer Messung mit doppelt so großen Reagenszusätzen, bei der der Ausgleich wieder in der Mitte des Maßteiles liegen würde, also nur halber Genauigkeit. Alle anderen Maßpunktlagen liegen zwischen diesen Grenzfällen.

<sup>11)</sup> Vgl. Ztschr. physikal. Chem. (A) 133, 390 [1928], und 146, 363 [1930].

zu  $A \leq 2,5$  mV etwa 35 mV und darüber hinaus 4,1 A + 25 mV beträgt. Die hierbei erreichbare Genauigkeit ist für Maßpunktfehler bis zu 10 mV durch die Beziehung  $\frac{1}{c_0} = \frac{0,35A}{F}$  gegeben (vgl. Abb. 2 a. a. O.;  $c_0$  ist die Ausgleichskonzentration der Reaktionspartner, F der Endpunktfehler bei Reagenszusätzen günstigster Größe). Die Hydrolysgleichung des Säureanions aber ist



Für die Lösung des reinen Salzes, also den Ausgleich der Titration, ist  $s_0 = C$ ,  $s_0 = oh_0 = c_0$ , und es ergibt sich aus:

$$K_s = \frac{h_0 \cdot s_0}{s_0} = \frac{K_w \cdot s_0}{oh_0 \cdot s_0}$$

$$(13) \quad \frac{K_s \cdot C}{K_w} = \frac{C_2}{c_0^2} = \left( \frac{0,35AC}{F} \right)^2 \text{ oder:}$$

$$(14) \quad 14 + \lg C - p_s = 2 \lg A + 2 \lg \frac{C}{F} - 0,91 = Tb^{12)}$$

Mit entsprechender Ableitung findet man für die titrimetrische Zerlegung des Salzes einer schwachen Säure

$$(15) \quad p_s + \lg C + \lg n = Tb$$

und für die Titration einer stärkeren neben einer schwächeren Säure

$$(16) \quad p_2 - p_1 + \lg n = Tb$$

Wieder ermöglicht eine einzige Tabelle in allen Fällen die Abschätzung aller Genauigkeitsfragen.

Tabelle 2.

A =	Zulässige Werte von Tb für C : F =							
	5	10	20	50	100	200	500	1000
0,01	-3,5	-2,9	-2,3	-1,5	-0,9	-0,3	0,5	1,1
0,1	-1,5	-0,9	-0,3	0,5	1,1	1,7	2,5	3,1
0,2	-0,9	-0,3	0,3	1,1	1,7	2,3	3,1	3,7
0,5	-0,1	0,5	1,1	1,9	2,5	3,1	3,9	4,5
1	0,5	1,1	1,7	2,5	3,1	3,7	4,5	5,1
2	1,1	1,7	2,3	3,1	3,7	4,3	5,1	5,7
5	1,9	2,5	3,1	3,9	4,5	5,1	5,9	6,5
10	2,5	3,1	3,7	4,5	5,1	5,7	6,5	7,1

C = Konzentration des bei der Titration entstehenden Stoffes am Ausgleich.

F = Abweichung der ermittelten von der richtigen Konzentration.

F · 100 = Fehler der Bestimmung in %.

A = Unsicherheit der einzelnen Potentialmessung (Millivolt).

p = -lg K = Stärke-Exponent der titrierten Säure oder Base.

Bedingungen:

$14 + \lg C - p > Tb$ , wenn ein Stoff titriert werden soll.

$p + \lg C + \lg n > Tb$ , wenn er unwirksam sein soll.

$p_2 - p_1 + \lg n > Tb$ , wenn ein stärkerer neben einem schwächeren titriert werden soll.

Der größte Potentialschritt betrage etwa 4,1 A + 25, mindestens aber 35 Millivolt.

Beispiele.

Gehaltsbestimmung von Pyridin. A. W.:<sup>13)</sup> das Pyridin zu einer rund  $\frac{1}{10}$ -molaren Lösung in Wasser gelöst (0,8 bis 1 g auf 100 cm<sup>3</sup>) und mit  $\frac{1}{10}$  HCl titriert, so ist die Salzkonzentration am Ausgleich  $\frac{1}{20}$ . Die Konstante des Pyridins ist  $1,25 \cdot 10^{-9}$ , also  $p = 8,9$  und  $14 + \lg C - p = 3,8$ . Das heißt: Bei einer Meßgenauigkeit von  $A = \pm 0,2$  mV (das ist kaum zu erreichen!) könnte die Bestimmung auf 0,1% genau werden, bei 0,5 mV knapp auf 0,2%, bei 1 mV auf 0,5%.

B. Löst man das Pyridin zu einer  $\frac{1}{2}$ -molaren Lösung, und titriert man diese gegen  $\frac{1}{2}$  HCl, so ist am Ausgleich die Lösung  $\frac{1}{4}$ -molar an Pyridiniumchlorid, und es wird  $14 + \lg C - p = 4,5$ .

<sup>12)</sup> Tb = Titrierbarkeitsgrenze für beste Reagenszusätze.

Hier wird also bei Maßpunktfehlern von 0,5, 1 und 2 mV die gleiche Titriergenauigkeit erreicht, wie vorher bei 0,2, 0,5 und 1 mV.

Daß Vermeiden unnötigen Verdünnens die Titriergenauigkeit steigert, wie aus diesem Beispiel deutlich hervorgeht<sup>13)</sup>, wird immer noch nicht genügend beachtet<sup>14)</sup>.

Daß diese Genauigkeiten nicht nur errechnet, sondern auch erreicht werden, lehrt eine Reihe von 21 Pyridintitrationen, für die insgesamt 80 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  Lösung, also knapp 3,5 g Pyridin, benötigt wurden; es betrug die Abweichung vom Mittelwert

bei je 1 Bestimmung 0, 0,02, 0,05, 0,06, 0,09%;

bei je 2 Bestimmungen 0,04, 0,08, 0,10%;

bei je 5 Bestimmungen 0,01 und 0,07%.

Natronlauge neben Carbonat. Fällt man nach Winkler das Carbonat mit Bariumchlorid, um das Hydroxyd allein zu messen, so besteht bekanntlich die Gefahr, daß der Niederschlag Hydroxyd enthält; titriert man nach Warde bis zum Bicarbonat, so ist zu beachten, daß der Umschlag des Phenolphthaleins nur unter bestimmten Bedingungen sich mit dem wahren Bicarbonatpunkt deckt. — Bei der potentiometrischen Bestimmung sind drei Wendepunkte erfassbar: die Absättigung des Hydroxyds, die Bildung des Bicarbonates und die völlige Zerlegung des Carbonates. Wir wollen sie kurz mit Carbonatpunkt, Bicarbonatpunkt und Säurepunkt bezeichnen. — Nehmen wir an, daß 20 cm<sup>3</sup> Lauge bis zum Carbonatpunkt 5 cm<sup>3</sup>, von dort bis zum Bicarbonatpunkt 10 cm<sup>3</sup>, also weiter bis zum Säurepunkt nochmals 10 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  HCl brauchen, so errechnet sich als Kennzahl für den Carbonatpunkt 3,1, für den Bicarbonatpunkt 4,7 und für den Säurepunkt 5,6, wobei nicht berücksichtigt ist, daß ein beträchtlicher Teil der Kohlensäure entweichen würde. Der Umschlag am Säurepunkt ist also tatsächlich noch schärfer, und er kann auch bei verdünnten Lösungen, die im Verhältnis mehr Kohlensäure gelöst halten, durch gelindes Auswärmen vor dem Umschlag stets so gehalten werden, daß die Genauigkeit besser als 0,1% bleibt. (Im folgenden ist stets eine Meßgenauigkeit von 1 mV vorausgesetzt, die mit guten technischen Apparaten leicht erreicht werden kann.) Der Umschlag am Bicarbonatpunkt ist bei mittleren Konzentrationen konzentrationsunabhängig; die Genauigkeit ist etwas besser als 0,2%. Der Carbonatpunkt ist selbst bei so konzentrierten Lösungen nur auf 1% genau erfassbar (alle Prozentangaben bezogen auf den Verbrauch zwischen Bicarbonat- und Säurepunkt); man wird ihn also höchstens als Anhalt dafür benutzen, wann man nach Überschreiten des Bicarbonatpunktes die Lösung auswärmen soll, um endgültig zum Säurepunkt zu titrieren. Die Rechnung zeigt deutlich, wie weit hier die potentiometrische Analyse den Indikatorverfahren an Sicherheit und Genauigkeit überlegen ist.

Die Titration kann an der Chinhydronelektrode durchgeführt werden, wenn man, um Oxydation zu verhüten, Stickstoff durchleitet; nur der Carbonatpunkt wird durch die Säureeigenschaften des Hydrochinons ungenau. Um am Bicarbonatpunkt keine CO<sub>2</sub>-Verluste zu haben, muß man Temperaturerhöhung vermeiden; das gilt natürlich auch für die Benutzung der Wasserstoffelektrode. Ohne jede Vorsichtsmaßregel verwendbar ist die Antimonelektrode.

Zerlegung von Acetaten, Messung von starken Säuren neben Essigsäure. Die Dissoziationskonstante der Essigsäure ist  $2 \cdot 10^{-5}$ , ihr Stärkeexponent also 4,7. Bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$ -molaren Lösungen, d. h.  $\frac{1}{4}$ -molarer Endlösung, wird die Kennzahl  $p + \lg C = 4,1$ , bei  $\frac{1}{10}$ -molaren Titrierlösungen ( $\frac{1}{20}$ -molarer Endlösung) 3,4; die Bestimmung ist demnach im ersten Fall auf rund 0,3%, im zweiten auf rund 0,7% der vorhandenen Menge Essigsäure genau.

<sup>13)</sup> Die Rechnungen enthalten eine Vernachlässigung: Der Einfluß der Konzentrationsänderung auf die Aktivitätskoeffizienten ist nicht berücksichtigt. Er beeinflusst aber nur das Maß der Genauigkeitsänderung, nicht ihren Sinn. — Ein wesentlicher Vorzug der Endpunktsbestimmung aus dem größten Potentialschritt ist eben, daß mit geänderter Konzentration nur die Streuung der Einzelwerte geändert wird, während bei jedem Indikatorverfahren — und zu diesen gehört auch die Benutzung des Umschlagspotentials! — Konzentrationsänderung eine Verschiebung des Umschlagspunktes gegen den Sollwert bedeutet.

<sup>14)</sup> Vgl. auch Ztschr. analyt. Chem. 80, 321 [1930].

## III.

Die hier für Säure-Base-Messungen durchgeführte Genauigkeitsbetrachtung ist in dieser Form auf andere potentiometrische Verfahren nicht übertragbar. Symmetrische und homogene Titrationsen, d. h. solche, bei denen sich Stoff und Reagens im Molarverhältnis 1:1 umsetzen und bei denen die Reaktionsprodukte gelöst bleiben (das wäre die Bedingung für die unmittelbare Übertragbarkeit), sind kaum in Anwendung ( $\text{Fe}^{3+}$ — $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{Ce}^{4+}$  kämen in Betracht); der Potentialgang bei unsymmetrischen Titrationsen aber gehorcht im allgemeinen nicht der Bruttoformel der Reaktionsgleichung und ist daher nicht streng berechenbar<sup>15)</sup>. Bei Fällungsreaktionen jedoch ist die Ausgleichskonzentration der Reaktionspartner, die Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt, unabhängig von der Menge des titrierten Stoffes. Auch der Endpunktsfehler ist daher nur abhängig vom Endvolumen der titrierten Lösung, nicht vom Reagensverbrauch und kann deshalb nur als Absolutwert, nicht als prozentischer Fehler gegeben werden. Mit der Ausgleichskonzentration  $c_0$  und dem Maßpunktsfehler  $A$  ist er durch die oben angeführte Beziehung  $F = 0,35 A \cdot c_0$  verknüpft. Andererseits kann er für eine Titration mit günstigsten Reagenszusätzen (größter Potentialschritt 4,1 ·  $A + 25$  mV, mindestens aber 35 mV) als Bruchteil des Reagenszusatzes dargestellt werden, der diese Potentialschritte hervorbringt. Vgl. Abb. 1. Man kann also den Fehler aus der Gleichgewichtskonstanten der Titrierreaktion oder aus dem Verlauf der

Titrierung abschätzen. (Diese Möglichkeit besteht natürlich ganz allgemein, auch bei Säure-Base-Messungen.) Für Niederschlagstitrationen ist allerdings zu beachten, daß Adsorptionsercheinungen den Potentialgang merklich gegenüber dem berechenbaren verändern können;

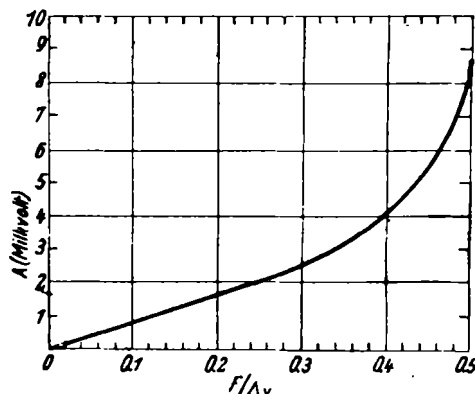


Abb. 1. Endpunktsfehler  $F$  als Bruchteil des einzelnen Reagenszusatzes  $\Delta v$  in Abhängigkeit vom Maßpunktsfehler  $A$ , berechnet für Reagenszusätze günstigster Größe.

eine wesentliche Vergrößerung des Fehlers, die seine Berechnung zwecklos macht, tritt aber nach den bisher vorliegenden Beobachtungen nur dann ein, wenn durch irreversible Vorgänge ein dauernd falsch zusammengesetzter Bodenkörper entsteht (Mitreißen von  $\text{AgCl}$  durch  $\text{AgBr}$ , falsch zusammengesetzte Ferrocyanidniederschläge u. dgl.). Sonst bleibt der Fehler zum mindesten in der Nähe des berechenbaren. [A. 183.]

## Der Einfluß der Ernährung der Hefe mit verschiedenartigen stickstoffhaltigen Nährstoffen auf Ernte und Beschaffenheit der Hefe bei dem Lufthefeverfahren.

Von Dr. H. CLAASSEN, Köln.

(Eingeg. 17. August 1931.)

Die Auswahl der stickstoffhaltigen Nährstoffe für die Züchtung der Hefen im praktischen Betriebe ist von großer Bedeutung für den technischen und wirtschaftlichen Erfolg. Versuche über die Ernährung der Hefe mit einer großen Zahl stickstoffhaltiger Stoffe sind bereits von vielen Forschern angestellt. Eingehendere Versuche hat besonders Henneberg in den Jahren 1908 bis 1910 angestellt, über die er in der Zeitschrift für Spiritusindustrie und in der Wochenschrift für Brauerei berichtet hat. Viele andere Versuche hat er auch in seinem Handbuch der Gärungs bakteriologie beschrieben.

Alle diese Versuche zeigen wohl die Wirkung eines einzelnen stickstoffhaltigen Stoffes in Gegenwart anderer Nährstoffe in den Nährlösungen, aber sie sind nicht als Vergleichsversuche ausgeführt, die unter Anwendung gleicher Mengen assimilierbaren Stickstoffs in den zugesetzten stickstoffhaltigen Stoffen und unter Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen ein Urteil über den Wert und über die Vorteile oder Nachteile der einzelnen Stoffe für die praktische Hefeherzeugung zulassen.

Solche Vergleichsversuche sind nicht leicht anzuführen. Vor allen Dingen muß zu ihrer Ausführung festgestellt werden, was unter assimilierbarem Stickstoff in den angewendeten Rohstoffen zu verstehen ist<sup>1)</sup>, denn nur der assimilierbare Stickstoff ist der für die Ernährung wirksame, also vergleichbare, nicht der lösliche und auch nicht der Stickstoff, der bei der Züchtung der Hefen unter unkontrollierten Versuchsbedingungen in der Hefeernte mehr gewonnen wird als in der Anstellhefe vorhanden war. Jede Hefeart kann unter bestimm-

ten Versuchsbedingungen nur eine gewisse Höchstmenge an Stickstoff aufnehmen; damit ist aber nicht bewiesen, daß der in der vergorenen Nährlösung verbleibende Stickstoff für sie nicht assimilierbar ist, was in der Hefeindustrie aus Gründen, die mit wissenschaftlicher Erkenntnis nichts gemein haben, als richtig angenommen wird, trotzdem gerade in der neueren Zeit vielfach absichtlich so gearbeitet wird, daß nach der Gärung noch erhebliche Mengen assimilierbaren Stickstoffs in der Endwürze verbleiben. Bei einer Nachgärung der erneut mit Zucker versetzten Endwürze wird der darin verbliebene Stickstoff aufgenommen, wenn er für die Hefe überhaupt praktisch aufnehmbar ist. Dieser Stickstoff gehört also auch zu dem assimilierbaren, ebenso wie die Stickstoffmengen, die während der Gärung zwar aufgenommen, dann aber durch den Stoffwechsel während der Gärung wieder in die Würze abgestoßen werden.

Es ist allerdings nicht zu verkennen, daß diese Bestimmung des assimilierbaren Stickstoffs viel Zeit in Anspruch nimmt und je nach der Sorgfalt bei der Einhaltung der Versuchsbedingungen auch etwas abweichende Zahlen ergeben wird, besonders bei den Gemischen komplizierter zusammengesetzter stickstoffhaltiger Stoffe, wie sie aus organischen Stoffen erhalten werden. Bei den folgenden Versuchsreihen sind daher Zahlen für den assimilierbaren Stickstoff eingesetzt, die als Durchschnittszahlen aus mehreren Versuchen erhalten wurden. Vom wirklichen Gehalt an assimilierbarem Stickstoff werden sie nicht so weit abweichen, daß dadurch die Ergebnisse der Versuche merklich beeinflusst werden.

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 39, 443 u. 880 [1926].