

II.

Bestimmung der Karboxylgruppe ($-\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{O}\cdot\text{OH}$).

Zur quantitativen Bestimmung der Basicität organischer Säuren dienen folgende Methoden:

- I. Analyse der Metallsalze der Säure;
- II. Titration;
- III. Untersuchung der Ester;
- IV. Die indirekten Methoden, und zwar:
 - a) die Karbonatmethode,
 - b) die Ammoniakmethode,
 - c) die Schwefelwasserstoffmethode,
 - d) die Baumann-Kux'sche Jodmethode;
- V. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriumsalzes der Säure.

Welche dieser Methoden im speciellen Falle am empfehlenswerthesten ist, wird sich leicht ergeben; schwieriger ist oft der qualitative Nachweis des Vorhandenseins von Karboxylgruppen und deren Unterscheidung von phenolischem Hydroxyl zu erbringen.

Absolut sicher ist derselbe nur durch Ueberführung der Karboxylgruppe in das Säureamid und Verwandlung des letzteren in das Nitril zu führen.

A. Bestimmung der Karboxylgruppe durch Analyse der Metallsalze der Säure.

In vielen Fällen lässt sich die Zahl der Karboxylgruppen in einer organischen Verbindung durch Analyse ihrer neutralen Salze ermitteln.

Namentlich sind Silbersalze für diesen Zweck verwendbar, weil sie fast immer wasserfrei und neutral erhalten werden.

Immerhin sind Ausnahmen bekannt. So krystallisirt das kantharidinsäure Silber mit einem¹⁾, das Silbersalz der Kamphoglykuronsäure mit drei²⁾, das metachinaldinsäure Silber mit vier³⁾ Molekülen Krystallwasser.

Auch saure Silbersalze sind, wenn auch selten, beobachtet worden⁴⁾.

Viele Silbersalze sind licht- oder luftempfindlich, oder — wie das Silbersalz der Oxalsäure — explosiv.

In derartigen Salzen, die beim Erhitzen plötzlich zersetzt werden, bestimmt man den Silbergehalt durch Versetzen der gelösten, oder suspendirten Substanz mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure.

Sonst wird das Silber gewöhnlich durch Glühen des Salzes im Porzellantiegel bestimmt. Da das so erhaltene Silber aber oft kohlehaltig ist, muss man den Glührückstand nochmals in Salpetersäure lösen und nach dem Verdünnen und eventuellen Filtriren mit Salzsäure fällen.

Kupfersalze sind namentlich in der Pyridin- und Chinolinreihe charakteristisch, Zinksalze in der Fettreihe mit Vortheil angewendet werden.

Auch Na-, K-, Ca-, Ba- und Mg-Salze, seltener Pb-Salze, sind zur Basicitätsbestimmung von organischen Säuren herangezogen worden.

Da indessen von vielen Säuren gut definirte, neutrale Salze nicht darstellbar sind, andererseits auch andere Atomgruppen Metall zu fixiren vermögen, hat diese Methode nur beschränkte Anwendbarkeit.

¹⁾ Homolka, B. 19, 1083.

²⁾ Schmiedeberg und Meyer, Z. physiol. Ch. 3, 433.

³⁾ Eckhardt, B. 22, 276.

⁴⁾ Eine Zusammenstellung findet sich bei Lassar-Cohn, S. 242.

B. Titration der Säuren.

Ist das Molekulargewicht eines karboxylhaltigen Körpers bekannt, so kann auch oft durch Titration seine Basicität bestimmt werden.

Man kann mit wässriger oder alkoholischer $\frac{1}{10}$ Normal-Kali- oder Natronlauge, oder mit wässriger $\frac{1}{10}$ Normal-Barythydratlösung arbeiten. Titration mit $\frac{1}{2}$ Normal-Ammoniak haben Kehrler und Hofacker¹⁾ vorgenommen.

Von Säuren werden in der Regel Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet.

Letztere kann beim Arbeiten in alkoholischer Lösung nicht gebraucht werden, weil die ausfallenden unlöslichen Sulfate das Erkennen der Endreaktion stören.

Die zum Auflösen der Substanz benutzten Flüssigkeiten (Alkohol, Aether etc.) müssen säurefrei sein oder vorher mit $\frac{1}{10}$ normaler Lauge genau neutralisirt werden. Als Indikatoren werden Phenolphthalein, Methylorange, seltener Rosolsäure, Kurkuma oder Lackmus verwendet. Auf Kohlensäure ist immer entsprechend Rücksicht zu nehmen. Bei dunkel gefärbten Flüssigkeiten ist oft Alkaliblauf mit Vortheil anwendbar.

C. Indirekte Methoden.

Die indirekten Methoden zur Basicitätsbestimmung organischer Säuren lassen sich nach der Art der durch die Säure verdrängten Substanz unterscheiden als

- A. Karbonatmethode,
- B. Ammoniakmethode,
- C. Schwefelwasserstoffmethode,
- D. Jod-Sauerstoffmethode.

1. Karbonatmethode (Goldschmiedt und Hemmelmayr²⁾).

Eine gewogene Menge Substanz (0,5 bis 1 g) wird in Lösung in ein Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Stopfen gebracht.

¹⁾ Ann. 294, 171.

²⁾ M. 14, 210.

Durch eine Bohrung geht ein bis knapp unter den Stopfen reichendes, aufsteigendes Kugelrohr, durch die zweite ein bis an den Boden des Kölbchens reichendes, ausgezogenes und am unteren Ende hakenförmig nach aufwärts gebogenes Glasrohr; die dritte Bohrung trägt einen kleinen Tropftrichter mit Hahn, dessen unteres Ende ebenfalls ausgezogen und hakenförmig aufgebogen ist und unter das Niveau der Flüssigkeit taucht.

Durch diesen kleinen Trichter lässt man in kochendem Wasser aufgeschlemmtes kohlen-saures Baryum zur schwach kochenden Lösung successive hinzutreten.

Die entbundene Kohlensäure wird durch einen langsamen Strom kohlen-säurefreier Luft durch zwei Chlorkalciumröhren in einen gewogenen Absorptionsapparat überführt.

Man lässt im Luftstrome erkalten, kocht nochmals auf und wägt das Absorptionsrohr nach dem Erkalten im Luftstrome¹⁾.

2. Ammoniakmethode (Parker C. Mac Jhiney²⁾).

Die Säure (ca. 1 g) wird in überschüssiger alkoholischer Kalilauge gelöst (der Alkoholgehalt der Lösung soll gegen 93 % betragen) und auf 250 ccm gebracht. Man leitet eine Stunde lang Kohlensäure durch die Flüssigkeit, bis alles freie Alkali als Karbonat und Bikarbonat gefällt ist, filtrirt, wäscht mit 50 ccm 93%igem Alkohol, destillirt das Lösungsmittel ab und versetzt den Rückstand mit 100 ccm einer 10%igen Salmiaklösung.

Das Kalisalz der Säure zersetzt das Chlorammonium unter Entbindung der äquivalenten Menge Ammoniak, welches abdestillirt und in gewöhnlicher Weise titirt wird.

Da 100 ccm 93%igem Alkohols soviel Alkalikarbonat lösen, als 0,34 ccm Normalsäure entspricht, muss bei der Berechnung eine entsprechende Korrektur angebracht werden.

¹⁾ Ueber ein auf der Zersetzung von NaHCO_3 beruhendes Verfahren siehe Vohl, B. 10, 1807 und C. Jehn, B. 10, 2108.

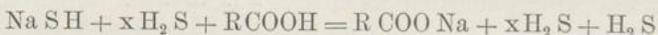
²⁾ J. Am. Chem. Soc. 16, 408.

Auch muss man, durch eine blinde Probe, bei der man 100 ccm der NH_4Cl -Lösung ebenso lange kochen lässt wie bei dem Versuche (etwa 1 bis 2 Stunden), konstatiren, wieviel Ammoniak durch Dissociation des Salmiaks mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, und dies in Rechnung ziehen.

Die Methode giebt bei den schwächeren Fettsäuren gute Resultate und wird namentlich bei dunkel gefärbten Lösungen, welche keine Titration gestatten, mit Vortheil angewandt.

3. Schwefelwasserstoffmethode (Fritz Fuchs¹⁾).

Bringt man einen karboxylhaltigen Körper mit einer in Schwefelwasserstoffatmosphäre befindlichen Sulphydratlösung zusammen, so entwickelt derselbe nach der Gleichung



für jedes Volum durch Metall ersetzbaren Wasserstoffs zwei Volumina Schwefelwasserstoff.

Phenolisches und alkoholisches Hydroxyl, sowie Hydroxyl der Oxy Säuren reagiren nicht mit den Sulphydraten.

Bereitung der Lösung.

Die zu benutzende Lauge darf nicht concentrirt sein, weil die meisten Alkalisalze in concentrirter Sulphydratlösung schwerer löslich sind, und so die vollständige und schnelle Einwirkung verhindert würde.

Man benutzt daher eine höchstens 10%ige Kalilauge, welche vor Anstellung des Versuches zur Entfernung von Kohlensäure mit Barytwasser aufgeköcht wird. Man lässt in geschlossener Flasche das Baryumcarbonat sich absetzen und giesst nun die erkaltete, klare Lösung in das Kölbchen, welches zum Versuche dienen soll. Nun leitet man Schwefelwasserstoff im Ueberschusse ein, wodurch auch das in Lösung befindliche Barythydrat in Hydrosulfid verwandelt wird, und daher auf den Gang der Analyse keinen Einfluss ausübt.

¹⁾ M. 9, 1132. — M. 9, 1143. — M. 11, 363.

Ausführung der Analyse.

Die Bestimmung des entwickelten Schwefelwasserstoffs kann

- a) volumetrisch
- b) titrimetrisch

erfolgen. Bequemer und daher in den meisten Fällen empfehlenswerther ist die erstere Methode.

a) Volumetrische Bestimmung.

Die Analyse erfolgt nach dem Princip der Victor Meyer'schen Dampfdichtebestimmung.

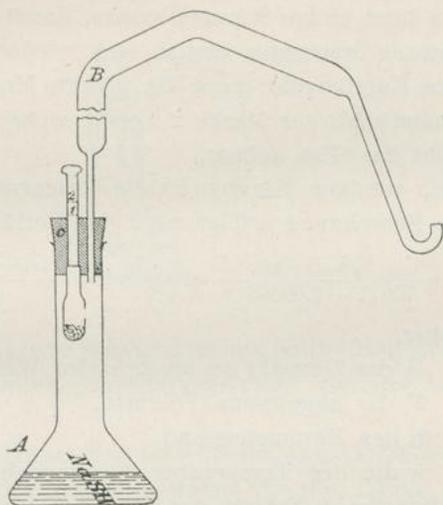


Fig. 1.

Der Apparat besteht aus einem langhalsigen Kölbchen A, aus dickwandigem Glase und dem erweiterten Gasentwicklungsrohr B. Die Verbindung ist durch den Kautschukstopfen C hergestellt, dessen eine Bohrung das Rohr B aufnimmt. In der zweiten befindet sich das Röhrrchen mit der Substanz und darüber ein gleichkalibriger Glasstab. Vor Beginn des Versuches ist das Kölbchen zum grössten Theile mit Schwefelwasserstoffgas gefüllt, im oberen Theile des Halses befindet sich etwas Luft.

Das Gasentwicklungsrohr B ist mit trockener Luft gefüllt.

Geht die Gasentwicklung vor sich, so verdrängt der entbundene Schwefelwasserstoff ein gleiches Volumen Luft, welches über Wasser in einer kubisirten Röhre aufgefangen wird.

Man wägt die feinzerriebene, getrocknete Substanz (circa 0,5 g) in dem Röhrechen ab, schiebt von oben den Glasstab ein bis zur Marke 1, welche in Form eines Feilstriches an demselben angebracht ist, sodann von unten das Substanzröhrechen so weit in die Oeffnung, bis es den Glasstab berührt.

Nun wird der Kolben mit dem Gasentwicklungsrohre gasdicht verbunden.

Man lässt einige Minuten stehen, damit die durch das Anfassern etwas erwärmten Stellen sich wieder abkühlen, bringt dann das Kapillarrohr unter die gefüllte Messröhre und drückt den Glasstab bis zur Marke 2 herab, wobei man den Stöpsel und nicht das Glas anfasst.

Nach wenigen Minuten ist die Gasentwicklung beendet.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$G = \frac{1/2 V (b-w)}{760 (1 + 0,00366 t)} \cdot 0,0000896 = \frac{V \cdot (b-w) \cdot 0,0000005895}{1 + 0,00366 t}$$

in welcher

G das Gewicht an ersetzbarem Wasserstoff,

V das abgelesene Volumen,

b den Barometerstand,

w die der Temperatur t entsprechende Tension des Wasserdampfes, 0,0000896 das Gewicht eines Kubikcentimeters Wasserstoff bei 0° und 760 b darstellt.

Für einen zweiten oder dritten Versuch kann dieselbe Lösung benutzt werden, es ist nur nöthig, vor jedem neuen Versuche das Gasentwicklungsrohr mit frischer, getrockneter Luft zu füllen.

b) Titrimetrische Bestimmung.

Zur jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wird man einen kurzhalsigen Kolben und ein kurzes Gasentwicklungsrohr benutzen, um den Apparat leicht mit Schwefelwasserstoff füllen zu können. (Fig. 2.)

Wenn die Substanz in den Stopfen justirt ist, wirft man in das Kölbchen ein Stückchen Weinsäure oder Oxalsäure — cirka $\frac{1}{4}$ g — und verschliesst mit dem Kautschukstopfen. Der sich entwickelnde reine Schwefelwasserstoff verdrängt vollkommen die Luft aus dem Apparate.

Nach beendigter Gasentwicklung legt man ein kleines Becherglas vor, welches mit konzentrierter Kalilauge gefüllt ist. Da die Lauge den Schwefelwasserstoff stark absorbiert, so steigt sie im Entwicklungsrohre etwas empor; es ist dies jedoch ein Fehler, der sich im Verlaufe des Versuches von selbst korrigirt.

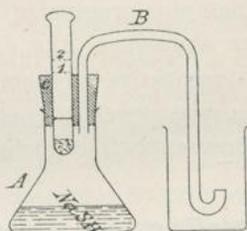
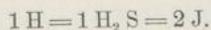


Fig. 2.

Man lässt nun die Substanz in die Sulphydratlösung fallen und den entwickelten Schwefelwasserstoff von der Lauge absorbieren.

Nach Beendigung der Gasentwicklung (1 bis 5 Minuten) senkt man langsam das Becherglas mit der Lauge, um das Gas wieder unter den ursprünglichen Druck zu stellen. Man spült die Lauge in einen geräumigen Kolben, spült auch das aus dem Apparate gezogene Entwicklungsrohr ab, verdünnt mit Wasser auf cirka $\frac{1}{2}$ Liter, neutralisirt mit Essigsäure und titirt nach Zusatz von etwas Stärkelösung mit Jodlösung.

Es entspricht:



Man braucht nur das Gewicht des verbrauchten Jodes durch $2 \times 126,5$ zu dividiren, um das Gewicht des ersetzbaren Wasserstoffs zu erhalten.

Der Fehler, der durch das Hinabdrücken des Glasstabes

entsteht, kann durch eine blinde Probe bestimmt werden, ist aber so klein, dass er meistens vernachlässigt werden kann.

Nach einer späteren Mittheilung von Fuchs¹⁾ über das Verhalten der substituirtten Phenole etc. gegen Alkalisulfhydrat lassen sich folgende Regeln aufstellen:

1. Einatomige, halogensubstituirtte Phenole wirken gar nicht, zweiatomige mit einem Hydroxyl auf die Na SH-Lösung.
2. Bei Eintritt einer Nitrogruppe in ein Phenol ermöglicht nur die Parastellung zum Hydroxyl eine Einwirkung.
3. Unter gewissen Umständen kann auch durch den Eintritt von Carbonylgruppen der Phenolhydroxylwasserstoff Säurecharakter erlangen (Methylphloroglucine).

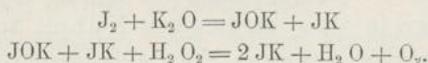
Von diesen Fällen abgesehen, gibt die Methode ein Mittel an die Hand, Phenol- respektive Alkohol-Hydroxyl von Karboxyl zu unterscheiden, was durch die beiden vorhergenannten Methoden nicht mit Bestimmtheit erreicht wird.

4. Jod-Sauerstoffmethode (Baumann-Kux²⁾).

Diese Methode beruht auf der Ausscheidung von Jod aus Jodkalium und jodsaurem Kalium durch selbst ganz schwache organische Säuren nach der Gleichung:



Das ausgeschiedene Jod wird mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung gemischt und der entwickelte Sauerstoff gemessen.



Man benutzt zu den gasvolumetrischen Bestimmungen ein etwas modificirtes Wagner-Knop'sches Azotometer³⁾.

Der Apparat besteht aus einem Zersetzungsgefäße, auf dessen Boden in der Mitte ein kleiner, cirka 20 ccm fassender Glaseylinder aufgeschmolzen ist, und einem grossen, mit Wasser

¹⁾ M. 11, 363.

²⁾ Z. anal. Ch. 32, 129.

³⁾ Z. anal. Ch. 13, 389.

gefüllten Glaszylinder, in dessen Deckel zwei communicirende Büretten befestigt sind. Ausser den letzteren befindet sich in dem grossen Cylinder noch ein Thermometer. Die Füllung der Büretten mit Wasser geschieht durch Luftdruck, welchen man durch Kompression eines Kautschukballes erzeugt und auf ein mit Wasser gefülltes, durch einen Schlauch mit den Büretten in Verbindung stehendes Gefäss einwirken lässt. Der Gummischlauch ist mit einem Quetschhahne versehen, welchen man beim Füllen und Ablassen des Wassers öffnet. Das Zersetzungsgefäss ist mit einem Kautschukstopfen verschliessbar, durch dessen Mitte eine Glasröhre geht, welche durch einen Gummischlauch mit der graduirten Bürette in Verbindung steht. Auf der graduirten Röhre ist ein Hahn angebracht, und zwar so, dass unterhalb des Hahnes an der Röhre, welche durch einen Kautschukstöpsel in die Bürette geht, eine Glasröhre angeschmolzen ist, welche mittelst des Kautschuk-schlauches die Verbindung der Bürette mit dem Zersetzungsgefässe herstellt, während die Röhre oberhalb des Hahnes offen bleibt, also durch Oeffnen und Schliessen des Hahnes der Temperaturausgleich vollzogen werden kann.

Vor und nach der Bestimmung wird das Zersetzungsgefäss in einen Behälter mit Wasser gestellt, welches dieselbe Temperatur haben muss, wie das Wasser in dem grossen Glaszylinder.

Als Reagentien dienen:

1. Jodkalium, das ebenso wie das
2. jodsaure Kalium absolut säurefrei sein muss,
3. Wasserstoffsperoxyd in 2 bis 3%iger Lösung,
4. Kalilauge, aus gleichen Theilen Kalihydrat und Wasser bereitet,
5. frisch ausgekochtes (kohlenstoffsaures) destillirtes Wasser.

Ausführung des Versuches.

Cirka 0,2 g feingepulvertes Kaliumjodat und 2 g Jodkalium werden mit etwa 0,1 bis 0,2 g der Säure und 40 ccm Wasser in

ein gut schliessendes Stöpselglas gebracht und entweder zwölf Stunden in der Kälte oder $\frac{1}{2}$ Stunde bei $70-80^{\circ}$ stehen gelassen, bis das Jod vollständig ausgeschieden ist. Hierauf spült man den Inhalt des Stöpselglases mit höchstens 10 ccm Wasser in den äusseren Raum des Entwicklungsgefässes.

Alsdann stellt man eine Mischung von 2 ccm Wasserstoff-superoxydlösung und 4 ccm Kalilauge her, wobei schwache Erwärmung des Gemisches eintritt, welche man durch Einstellen der Mischung in kaltes Wasser annullirt.

Das Wasserstoffsuperoxyd darf erst kurz vor der Analyse alkalisch gemacht werden, da sich das alkalische Wasserstoffsuperoxyd bei längerem Stehen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die alkalische Lösung wird mittelst eines Glastrichters in den kleinen Glascylinder des Entwicklungsgefässes gegossen, derselbe fest mit dem Kautschukstopfen verschlossen und in das Kühlwasser gehängt, welches dieselbe Temperatur besitzt, wie das Wasser des Gasmessapparates.

Nach etwa zehn Minuten, während welcher Zeit der oberhalb der Bürette befindliche Glashahn geöffnet war, verschliesst man denselben und beobachtet nach weiteren fünf Minuten, ob sich der Flüssigkeitsspiegel in den Büretten, welche vorher auf 0 eingestellt wurden, verändert.

Eventuell wäre der Gashahn nochmals fünf Minuten offen zu halten.

Nach Ausgleich der Temperatur lässt man durch Oeffnen des Quetschhahnes ungefähr 30—40 ccm Wasser aus den Büretten abfliessen, nimmt das Entwicklungsgefäss aus dem Wasser, fasst dasselbe mittelst eines kleinen Handtuches an dem oberen Rande, ohne die Wandungen mit der Hand zu berühren, und bringt die Flüssigkeit in eine drehende Bewegung, ohne jedoch von dem alkalischen Wasserstoffsuperoxyd aus dem Glascylinder treten zu lassen.

Nun mischt man, ohne die drehende Bewegung zu unterbrechen, plötzlich die beiden Flüssigkeiten miteinander, schüttelt das Gefäss noch einige Male kräftig durch und setzt dasselbe in das Kühlwasser zurück.

Die Entwicklung des Sauerstoffs findet sofort statt und ist in wenigen Sekunden beendet. Nachdem das Gefäß etwa 10 Minuten in dem Kühlwasser gestanden, bringt man den Flüssigkeitsstand in den beiden Büretten auf gleiche Höhe und liest ab.

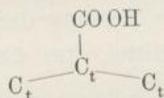
Die Anzahl der gefundenen Kubikcentimeter multiplicirt man mit der betreffenden Zahl der Baumann'schen¹⁾ Tabelle (siehe Anhang) und erhält so direkt das Gewicht des Karboxylwasserstoffs.

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Säuren hat M. Gröger ausgearbeitet, es wird diesbezüglich ein Hinweis auf die Originalarbeit genügen²⁾.

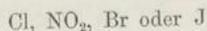
D. Bestimmung der Karboxylgruppen durch Esterifikation.

In sehr vielen Fällen kann man die Unterscheidung von Phenol- und Karboxylwasserstoff durch Esterifikation der Substanz mit Salzsäure und Alkohol bewirken.

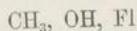
Nach Victor Meyer³⁾ bilden indessen Säuren, welche die Gruppierung



enthalten, mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester, wenn sich an den tertiären äusseren Kohlenstoffatomen die Gruppen



befinden, während die Gruppen mit kleinerem Molekulargewichte



die Esterifikation stark verzögern und erschweren.

¹⁾ Z. f. ang. Ch. 1891, 328.

²⁾ Z. f. ang. Ch. 1890, S. 353 und 385.

³⁾ Die betr. Literatur ist im Lehrbuche von Meyer-Jacobson S. 543

Ann. zusammengestellt.

Andererseits gehen gewisse Phenole durch saure Esterifikation in Phenoläther über, so z. B. Phloroglucin in einen Diäther. (Will und Albrecht¹⁾ — Will²⁾). Anthrol sowie α - und β -Naphthol geben gleichfalls mit Salzsäure und Alkoholen Alkyläther. (Liebermann und Hagen³⁾.)

Die durch saure oder alkalische Esterifikation erhaltenen Säureester unterscheiden sich im Allgemeinen von den Phenoläthern durch ihre Verseifbarkeit mit wässrigen oder alkoholischen Alkalien, gegen welche Reagentien die Phenoläther gewöhnlich beständig sind, während immerhin beispielsweise Methylpikrat beim Kochen mit starker Kalilauge in Methylalkohol und Kaliumpikrat zerfällt (Salkowski⁴⁾), ebenso wie Methylanthrol durch Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt wird⁵⁾.

Ueber die Bestimmung der Alkoxygruppen siehe unter Methoxybestimmung⁶⁾.

E. Bestimmung der Basicität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze.

Nach Ostwald⁷⁾ ist die Messung der Leitfähigkeit des Natriumsalzes ein sicheres Mittel, um über die Basicität einer Säure zu entscheiden.

Da die meisten Natriumsalze in Wasser löslich sind, auch wenn den freien Säuren diese Eigenschaft abgeht, so ist die Methode sehr allgemein. Sie versagt nur in dem Falle, dass die Säure zu schwach ist, um ein neutral reagirendes, durch Wasser nicht erheblich spaltbares Salz zu liefern.

¹⁾ B. 17, 2106.

²⁾ B. 21, 603.

³⁾ B. 15, 1427.

⁴⁾ Ann. 174, 259.

⁵⁾ Liebermann-Hagen, B. 15, 1427.

⁶⁾ Seite 45.

⁷⁾ Z. 2, 901. — vgl. Z. 1, 74. — Valden, Z. 1, 529, 2, 49.

Zur Ausführung der Messungen bedarf man der folgenden Apparate:

1. Eines kleinen Induktionsapparates, wie sie zu medicinischen Zwecken fabricirt werden, zu dessen Betriebe ein oder zwei galvanische Elemente auch auf lange Zeit ausreichen.

Man muss dafür sorgen, dass die Feder des Unterbrechers recht schnelle Schwingungen macht. Dadurch entstehen im Telephon hohe Töne, welche besser als tiefe beobachtet werden können.

2. Einer Messbrücke. Dieselbe besteht aus einem 100 cm langen, über einen in Millimeter getheilten Maassstab ausge-spannten Platin- oder Neusilber- (Nickelin-)draht, über welchen ein Schlittenkontakt geführt werden kann.

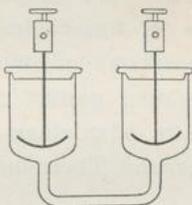


Fig. 3.

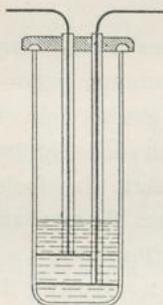


Fig. 4.

Zum Kalibrieren des Rheochords bedient man sich der Methode von Strouhal und Barus¹⁾.

3. Eines Rheostaten als Vergleichswiderstand.

4. Eines Widerstandsgefässes für den Elektrolyten, für besser leitende Flüssigkeiten in der von Kohlrausch angegebenen Form (Fig. 3), für grosse Widerstände, wie sie stark verdünnte Lösungen bilden, am besten in der Arrhenius'schen Form (Fig. 4).

Die Elektroden müssen platinirt sein. Zu diesem Zwecke füllt man in das Gefäss eine verdünnte Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure und leitet einen Strom von 4—5 Volt

¹⁾ Wied. Ann. 10, 326.

unter zeitweiligem Richtungswechsel so lange durch, bis beide Elektroden mit einem sammtschwarzen Ueberzuge von Platinmohr bedeckt sind, was in wenigen Minuten der Fall ist. Nach dem Platiniren müssen die Elektroden lange und gut ausgewaschen werden, da an dem Ueberzuge die Platinirungsflüssigkeit hartnäckig haften bleibt.

Ausgezeichnete Tonminima erhält man nach Kohlrausch, wenn man die Platinirung mittelst der Lummer-Kurlbaum'schen Lösung vornimmt.

Dieselbe besteht aus 1 Theil Platinchlorid und 0,008 Theilen Bleiacetat in 30 Wasser. Man elektrolysiert unter häufigem Polwechsel mit einer Stromdichte von $0,03 \text{ Am./cm}^2$ so lange, bis jede Elektrode eine gute Viertelstunde lang Kathode gewesen ist.

5. Eines Telephons. Nach Ostwald sind die empfindlichsten Instrumente jene von Ericsson in Stockholm. Für gewöhnlich genügt ein Bell'sches Telephon vollständig. Um nicht durch das Geräusch der Umgebung gestört zu werden, verstopft man das freie Ohr mit Watte oder einem Antiphon.

6. Eines Wasserbades mit Rührer und Thermometer, oder eines Thermostaten¹⁾.

Die Anordnung der Apparate geschieht nach der Kirchhoff'schen Modifikation der Wheatstone'schen Brücke. Die Verbindungen der Apparate bestehen aus starkem Kupferdraht. (Siehe Fig. 5.)

Das Induktorium stellt man in ein vollständig auswattirtes Kästchen, oder bringt es ins Nebenzimmer auf eine Filzplatte.

Ausführung der Messung.

Wenn es sich um die Untersuchung desselben Stoffes in wechselnden Verdünnungen handelt, so stellt man letztere am einfachsten in dem Widerstandsgefäße selbst her, indem man

¹⁾ Ostwald, Z. 2, 564, wo auch über alle anderen Apparate ausführliche Angaben zu finden sind. — Vgl. vor allem auch Kohlrausch: W. Ann. 1897, S. 315. „Ueber platinirte Elektroden und Widerstandsbestimmung.“

genau bekannte Mengen der vorhandenen Lösung herauspipettirt und durch Wasser, welches im Thermostat auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt.

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum an einem bestimmten Punkte, wohl aber kann man sehr leicht zwei nahe (0,5—2 mm) beisammen liegende Punkte ermitteln, an welchen der Ton gleich deutlich anzusteigen beginnt. Die Mitte zwischen diesen Punkten ist der gesuchte Ort.

Bei einiger Uebung lässt sich so die Leitfähigkeit auf 0,1% genau ermitteln.

Sollte einmal das Minimum undeutlicher werden, so sind die Elektroden neu zu platiniren.

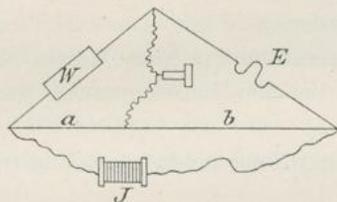


Fig. 5.

Die Berechnung der Messungen geschieht nach der Formel:

$$\mu = k \cdot \frac{v \cdot a}{w \cdot b}$$

Hierin ist: μ die molekulare Leitfähigkeit,
 v das Volum der Lösung, welches ein Gramm-
molekulargewicht des Elektrolyts enthält, in
Litern,
 w der eingeschaltete Vergleichswiderstand,
 a die linke,
 b die rechte Drahtlänge der Messbrücke bis
zur Kontaktschneide,
 k die Widerstandskapazität des Messgefäßes.

Um k zu bestimmen, benutzt man¹⁾ eine $\frac{1}{50}$ normale

¹⁾ Ueber andere brauchbare Flüssigkeiten von bekannter Leitfähigkeit siehe Wiedemann-Ebert, Physik. Praktikum, S. 389.

Chlorkaliumlösung, welche nach Kohlrausch die molekulare Leitfähigkeit

$$\mu = 112,2 \text{ bei } 18^{\circ} \text{ und} \\ 129,7 \text{ bei } 25^{\circ}$$

besitzt.

Die Verhältnisszahlen $\frac{b}{a}$ für einen Draht von 1000 mm hat Obach berechnet; eine abgekürzte Tabelle ist im Anhang mitgetheilt.

Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers bestimmt man in gleicher Weise, wie die der Lösung, und berechnet nach der Formel den Werth, den sie für jedes v der Lösungen annimmt. Die so erhaltenen Korrektionszahlen müssen von dem unmittelbar gefundenen μ der Lösungen subtrahirt werden.

Zur Basicitätsbestimmung der Säuren bestimmt man nun ihre Leitfähigkeit bei den Verdünnungen von 32 Litern und 1024 Litern¹⁾.

Der Unterschied Δ der beiden Leitfähigkeiten beträgt dann im Mittel:

für einbasische Säuren	$\Delta = 10,4 = 1 \times 10,4$
zwei - - -	$19,0 = 2 \times 9,5$
drei - - -	$30,2 = 3 \times 10,1$
vier - - -	$41,1 = 4 \times 10,3$
fünf - - -	$50,1 = 5 \times 10,0$

¹⁾ Ueber eine Methode der Basicitätsbestimmungen von Säuren auf Grund der Aenderung ihrer Leitfähigkeit durch Alkalizusatz siehe Daniel Berthelot C. r. 112, 287.