

Das gleiche Produkt wurde in etwas schlechterer Ausbeute durch direkte Bromierung des Lactons IV erhalten. Das Bromlacton reagiert in Äther kräftig mit Diazomethan unter Bildung eines nicht kristallisierenden Reaktionsproduktes.

Pyridinium-Verbindung. Wird das Bromlacton mit der fünffachen Menge Pyridin etwa 5 Minuten gekocht, so kristallisiert die neue Verbindung fast quantitativ aus. Zur Analyse wurde aus Pyridin umkristallisiert. Smp. 155° (unter Zersetzung).

3,708 mg Subst. gaben 9,31 mg CO₂ und 2,558 mg H₂O
8,688 mg Subst. gaben 0,181 cm³ N₂ (22°, 709 mm)
4,110 mg Subst. gaben 1,339 mg AgBr
C₃₄H₄₆O₃NBr Ber. C 68,44 H 7,77 N 2,35 Br 13,39%
Gef. „ 68,47 „ 7,71 „ 2,25 „ 13,86%

Die Analysen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

193. Konduktometrische Mikrotitration organischer Säuren

von M. Furter und H. Gubser.

(2. XI. 38.)

Die Mikrotitration organischer Säuren mit Hilfe der Indikator-
methode ergibt unter Beachtung zweckmässiger Bedingungen im
allgemeinen sehr gute Resultate¹⁾. In gewissen Fällen kann sie
aber vollkommen versagen, nämlich bei Vorliegen von ganz schwach
sauren Gruppen, wie etwa bei Phenolen oder Polycarbonsäuren,
welch' letztere sich in Lösung zumeist verhalten wie Gemische
verschieden starker Säuren. Theoretisch ist das Versagen der Indi-
katormethode in Fällen kleiner Acidität völlig geklärt. Einerseits
geben solche Säuren bei der Titration mit Alkali p_H-Kurven, die an
sich im Äquivalenzgebiet wenig charakteristisch, besonders ohne
deutlichen Sprung verlaufen. Andererseits liegt wegen der Hydrolyse
des gebildeten Salzes der Äquivalenzpunkt selber meist mehr oder
weniger weit im alkalischen Gebiet. Infolgedessen ist auch bei Vor-
handensein eines Indikators mit ins Äquivalenzgebiet passendem
Umschlagsintervall keine scharfe Titration möglich, was ganz be-
sonders bei der Mikrobestimmung zu erheblichen Fehlern führt.

Einige in unserem Arbeitskreis hergestellte Polycarbonsäuren²⁾,
deren Carboxylgruppen durch Veresterung und Alkoxybestimmung

¹⁾ L. Ruzicka und M. Furter, Helv. 15, 472 (1932).

²⁾ L. Ruzicka und L. Sternbach, Helv. 21, 581 (1938), L. Ruzicka und F. Ch. van der Sluys-Veer, Helv. 21, 1381 (1938).

sicher festgestellt waren, zeigten bei der Indikatortitration der freien Säuren (auch bei Anwendung der Verseifungsmethodik¹⁾) Äquivalenzwerte, die je eine der Säuregruppen vermissen liessen. Es war nach dem oben Gesagten anzunehmen, dass diese nicht erfasste Carboxylgruppe sehr kleine Acidität, durch die starken Säuren zurückgedrängte Dissoziation und einen Äquivalenzpunkt aufweisen, der ausserhalb des von Phenolphthalein bzw. α -Naphtholphthalein bedeckten Umschlagsintervalls liegt.

Die Unmöglichkeit, alle Carboxylgruppen direkt durch Indikatortitration nachzuweisen, veranlasste uns für die Zwecke der Mikrotitration organischer Säuren ganz allgemein die konduktometrische Methode heranzuziehen.

Es ist bekannt, dass sich die konduktometrische Methode zur Titration von schwachen Säuren eignet. Im Gegensatz zur Indikatortitration werden bei diesem Verfahren nicht die Verhältnisse beim Äquivalenzpunkt zur Messung verwendet, sondern letzterer dadurch bestimmt, dass aus der Leitfähigkeit der Lösung, sowohl im noch sauren, als im stark alkalischen Gebiet der Äquivalenzpunkt sich durch graphische Darstellung als Schnittpunkt zweier mehr oder weniger geradlinig verlaufender Kurven ermitteln lässt. Damit wird die Beeinflussung der Bestimmung durch die störenden Gleichgewichtszustände im Äquivalenzgebiet vollständig vermieden. Solche Titrationskurven mit ganz schwachen Säuren und Phenolen sind von einer Reihe von Autoren publiziert worden. Am eingehendsten wurde das Gebiet wohl von *I. M. Kolthoff* bearbeitet²⁾. *O. Pfundt* und *C. Junge*³⁾ haben besonders gezeigt, dass die meisten Phenole sich so mit genügender Sicherheit bestimmen lassen, und zwar in Mengen zwischen 30 und 100 mg. *W. Poethke*⁴⁾ hat darauf hingewiesen, dass der Äquivalenzpunkt bei der konduktometrischen Titration von Salzsäure, Essigsäure und Palmitinsäure in alkoholischen Lösungen verschiedener Alkoholkonzentration nicht verschoben wird. Dagegen verändert sich durch den Alkoholzusatz der Charakter der Titrationskurven, indem je nach der Zusammensetzung des Lösungsmittels die beiden gradlinigen Kurvenäste sich in spitzerem oder stumpferem Winkel schneiden.

Für uns handelte es sich im Hinblick auf die schon bekannten Tatsachen offenbar darum an Hand eines ausgedehnten, möglichst heterogenen Versuchsmaterials festzustellen 1) ob sich die konduktometrische Titrationsmethode in allen Fällen zur direkten Bestimmung organischer Säuren eignet, 2) was für Bedingungen für eine allgemein

¹⁾ *M. Furter*, *Helv.* **21**, 601 (1938).

²⁾ *I. M. Kolthoff*, *Konduktometrische Titration*. Dresden und Leipzig 1923. Literaturzusammenstellung in *Berl-Lunge*, *Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden* (1931).

³⁾ *B.* **62**, 515 (1929).

⁴⁾ *Z. anal. Ch.* **86**, 409 (1931).

anwendbare Methodik ausschlaggebend sind und 3) mit welchen minimalsten Mengen solche Bestimmungen noch mit Sicherheit und mit der für Mikromethoden üblichen Genauigkeit durchführbar sind.

Voraussetzungen.

Die Zusammenstellung einer zweckmässigen Versuchsanordnung ist unten beschrieben. Ausser dem Leitfähigkeitsgefäss, dem wir eine möglichst einfache und praktische Gestalt gaben, konnten handelsübliche Instrumente verwendet werden.

Besondere Aufmerksamkeit war dem Lösungsmittelproblem zu widmen, da von der Durchführbarkeit der Versuche in geeigneten Lösungsmitteln die allgemeine Anwendbarkeit der Methode weitgehend abhängig ist. Im Hinblick auf die Löslichkeit hochmolekularer organischer Säuren kam als Lösungsmittel nur Äthanol in verschiedenen Konzentrationen in Frage, in welchem der Grossteil der zur Untersuchung gelangenden Säuren in den vorgesehenen Konzentrationen von 0,001—0,01-n. bei Raumtemperatur noch genügend löslich ist. Die Titrationskurven werden allerdings durch die Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel im Charakter beeinflusst, wie dies von *Poethke* schon festgestellt wurde. Wie wir weiter unten noch sehen werden, kann aber durch systematische Feststellung der Art dieser Beeinflussung die Lösungsmittelzusammensetzung so gewählt werden, dass zugleich die für die Äquivalenzpunktbestimmung günstigste Form der Kurven resultiert.

Als Lösungsmittel für die alkalischen Titrierlösungen kommt nur Wasser in Betracht. Alkoholhaltige Lösungen zeigen in der Bürette Eigenschaften, die eine genaue Volumbestimmung und Konstanz des Titers nicht gewährleisten. Die Konzentration der Alkalilösungen wird durch zwei entgegengesetzte Faktoren bestimmt. Einerseits sollte wegen der Genauigkeit der Volummessung eine möglichst verdünnte Lösung verwendet werden, etwa 0,02—0,01-n. Andererseits besteht für den gesetzmässigen Verlauf der konduktometrischen Titration die theoretische Forderung, dass das Anfangsvolumen der Versuchslösung konstant bleiben muss. Praktisch heisst das, dass durch die Zugabe der Alkalilösung das Volumen der Messlösung nur wenig vergrössert wird, also eine konzentrierte Alkalilösung zur Verwendung gelangt.

Bei den von uns gewählten Versuchsbedingungen, 10—14 cm³ Anfangsvolumen, Säurekonzentrationen von 0,001—0,01-n. (Einwaagen 5—30 mg) hat sich als Alkalilösung 0,1-n. NaOH oder LiOH¹⁾

¹⁾ Es werden vorteilhaft solche alkalischen Kationen verwendet, die ein kleines Äquivalentleitvermögen, d. h. eine kleine Ionen-Wanderungsgeschwindigkeit aufweisen. Dadurch kann der Leitfähigkeitsbeitrag durch Hydrolyse des gebildeten Salzes herabgesetzt werden, was einen charakteristischeren Kurvenverlauf im Äquivalenzgebiet zur Folge hat.

bewährt. Die Volumvergrößerung bewegt sich dabei in Grenzen zwischen 0,5—2 cm³, wodurch der Titrationsverlauf praktisch nicht fehlerhaft beeinflusst wird. Bei Verwendung von guten Mikrobüretten mit 0,01 cm³-Teilung kann auch die Volumbestimmung mit genügender Genauigkeit erfolgen.

Weitere und wichtige Voraussetzungen für die einwandfreie Durchführung der Titration sind die gute Durchmischung der Messlösung nach jeder Alkalizugabe, ohne dass durch den Rührvorgang die Leitfähigkeit geändert wird, die absolute Konstanz der Temperatur während der Dauer des Versuches, da die Leitfähigkeit temperaturabhängig ist und die Bereitstellung von einwandfreien neutralen Lösungsmitteln. Die Lösung dieser Probleme ist in einfacher Weise gelungen und wird im experimentellen Teil kurz beschrieben.

Die theoretische Betrachtung des Titrationsverlaufes bei der konduktometrischen Methode lässt für unsere Verhältnisse folgende Möglichkeiten voraussehen. — Die Genauigkeit der Äquivalenzpunktbestimmung ist abhängig von der gegenseitigen Lage der beiden Kurvenäste im sauren und alkalischen Gebiet bei der graphischen Darstellung der Leitfähigkeitsmessungen. Je mehr der Winkel, den die beiden Kurventeile einschliessen, sich einem rechten nähert, desto schärfer ist der Schnittpunkt und damit die Ermittlung des Äquivalenzpunktes. Derart günstige Verhältnisse wurden bisher bei der Titration organischer Säuren nur in Ausnahmefällen gefunden. Gewisse Versuchsbedingungen, die oft aus Gründen der Löslichkeit etc. eingehalten werden müssen, können unter Umständen eine solche Vergrößerung des erwähnten Winkels verursachen, dass eine einwandfreie Festlegung des Scheitelpunktes nicht mehr möglich ist.

Bei unsern Versuchen war die Einwirkung des Lösungsalkohols auf den Kurvencharakter besonders zu studieren. Es sind dabei aus theoretischen Überlegungen folgende Erscheinungen zu erwarten:

Alkoholkonzentration über 95%. Gelöste Säure zeigt nur kleine oder gar keine Dissoziation. Leitfähigkeit ~ 0 . Zugabe von nur wenig Wasser und Alkali bewirkt sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit. Sehr steiler Kurvenbeginn. Der weitere Verlauf hängt nun von verschiedenen Faktoren ab:

1. Stetige Zunahme der Leitfähigkeit mit der Alkalizugabe; parallel dazu Anwachsen des Dissoziationsgrades der Säure, trotz fortlaufender Neutralisation. Eventuell Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit durch Hydrolyse des gebildeten Salzes. Diese Verhältnisse bedingen einen weitem relativ steilen Anstieg der Leitfähigkeitskurve und damit einen ungünstigen Winkel zum Verlauf im alkalischen

Gebiet. (Beispiel Fig. 2, Kurve I.) Äquivalenzpunktbestimmung unmöglich.

2. Stetige Zunahme der Leitfähigkeit mit der Alkalizugabe. Der Einzelbeitrag der Zunahme ist aber klein, da nach Erreichen einer gewissen Dissoziation deren Wert nicht mehr gesteigert wird. Durch die Salzbildung wird der Lösung ein Teil Ionen entzogen, deren Leitvermögen durch die Zunahme an Wasser und hydrolysiertem Salz nur mit kleinem Überschuss ersetzt wird. Infolgedessen wird die Kurve zu einem weniger steilen Verlauf umbiegen und dieser Teil mit dem Ast im alkalischen Gebiet einen günstigen Winkel einschliessen. (Beispiel Fig. 2, Kurve II.) Äquivalenzbestimmung genau.

3. Abnahme der Leitfähigkeit mit der weitem Alkalizugabe, herbeigeführt durch Ausfällung des gebildeten, in Alkohol unlöslichen Salzes. Hydrolyse fällt weg. Der Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit durch das hinzukommende Wasser ist kleiner als derjenige der ausscheidenden Säureionen. Als Folge wird in der graphischen Darstellung die Kurve an dieser Stelle einen Knick aufweisen. Der weitere Verlauf bis zum Äquivalenzpunkt geht parallel zur Abszisse oder ist sogar gegen diese geneigt. Sehr günstiges Winkelverhältnis, Annäherung an den Idealfall. (Beispiel Fig. 2, Kurve IV.)

Es sind damit natürlich bei weitem nicht alle Möglichkeiten erfasst, die drei Hauptrichtungen aber, in welchen sich der Titrationsverlauf bewegt, sind wohl umrissen. Durch geeignete Ausnützung dieser Überlegungen wird es deshalb möglich sein, an Hand der meist vorauszusehenden Eigenschaften der zu titrierenden Säuren (Löslichkeit der Säure und des Salzes etc.) die Versuchsbedingungen so zu wählen, dass ein möglichst günstiger Kurvenverlauf erzielt wird. In den Fällen 2 und 3 wird man mit möglichst grosser Alkoholkonzentration arbeiten, also zu Anfang in absolutem Alkohol lösen, wodurch die Zurückdrängung der Salzhydrolyse bzw. die Salzausfällung gefördert wird. — Im Falle 1 ist anzunehmen, dass wenn schon zu Anfang der Titration eine gewisse Dissoziation der Säure und damit erhöhte Leitfähigkeit gewährleistet ist, der Leitfähigkeitsanstieg während der Neutralisation weniger steil verläuft, als in hochkonzentriertem Alkohol, da die hinzukommende Leitfähigkeitskomponente sich in relativ kleineren Beträgen auswirkt. — Wir kommen damit zur Verwendung von verdünnten Alkohollösungen mit 75, 50 und 25 % Äthanolgehalt, je nachdem die Löslichkeit der Säure eine entsprechende Verdünnung des Alkohols mit Wasser zulässt.

Ergebnisse. Unsere Untersuchungen, die an aliphatischen und aromatischen Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Penta-carbonsäuren durchgeführt wurden, erwiesen die Richtigkeit der geschilderten Überlegungen. Es ergaben sich dabei zwischen aliphatischer und aroma-

tischer Struktur keine Unterschiede. Dagegen lassen sich drei im Verhalten bei der Titration deutlich unterscheidbare Gruppen feststellen.

Mono-carbonsäuren zeigen ein Verhalten, das am besten durch die Verhältnisse unter 1 gekennzeichnet ist. In hochkonzentrierter Alkohollösung ergibt die Titration einen ganz uncharakteristischen Kurvenverlauf. Der Leitfähigkeitsverlauf im sauren Gebiet unterscheidet sich kaum von demjenigen im alkalischen Teil. Gestreckte Kurvenform ist die Folge, mit sehr stumpfem Winkel und nicht feststellbarem Äquivalenzpunkt. Die Veränderung der Ausgangsverhältnisse durch Verwendung von wasserhaltigem Alkohol als Lösungsmittel, ergibt mit zunehmendem Wassergehalt flacheren Verlauf des Kurventeils im sauren Gebiet, entsprechend den theoretischen Überlegungen und damit einen gut identifizierbaren Äquivalenzpunkt. Am Beispiel der Anissäure sind diese, bei allen Mono-carbonsäuren geltenden Verhältnisse ausführlich dargestellt, Fig. 1. Es ergibt sich daraus für Monocarbonsäuren die Forderung, je nach Löslichkeit, als Lösungsmittel bei der konduktometrischen Titration Alkohol mit mindestens 25 % Wassergehalt, wenn möglich aber mit mehr, bis zu 75 %, zu verwenden.

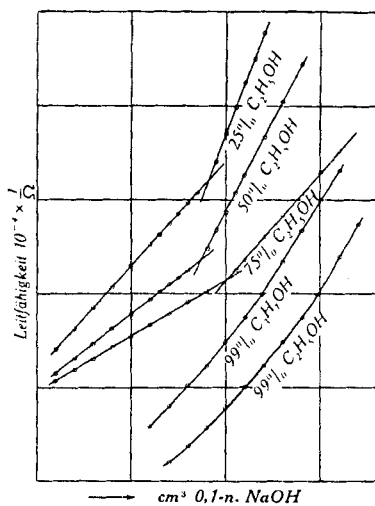


Fig. 1.

Verhalten von Anissäure in versch. Lösungsmitteln.

Di-carbonsäuren zeigen ein absolut gegenteiliges Verhalten und folgen wohl Gesetzmässigkeiten, wie sie unter 2 und 3 beschrieben wurden. In absolutem Alkohol titriert, ergeben sie Kurvenformen, die sich weitgehend einem idealen Verlauf nähern und eine eindeutige Feststellung des Äquivalenzpunktes erlauben. Mit zunehmendem

Wassergehalt der Ausgangslösung verwischt sich die charakteristische Form der Kurve. Bei einem Verhältnis Alkohol/Wasser von 1:1 wird der Kurvenverlauf derart uncharakteristisch, dass sich das Äquivalenzgebiet überhaupt nicht mehr deutlich erkennen lässt. In Fig. 2 sind Titrationsergebnisse von Bernsteinsäure und Phtalsäure von Bernsteinsäure und Phtalsäure aufgezeichnet, einmal in 50-proz., das andere Mal in absolutem Alkohol. Die Unterschiede sind evident und wiederholen sich bei allen untersuchten Dicarbonsäuren in mehr oder weniger ausgeprägter Form. Dicarbonsäuren sind deshalb ausschliesslich in absolutem Alkohol zu titrieren.

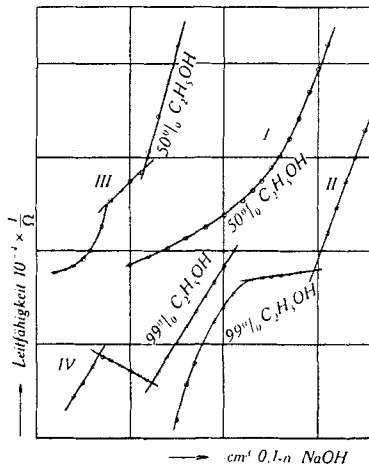


Fig. 2.

I u. II Bernsteinsäure. III u. IV Phtalsäure.

Poly-carbonsäuren. Das Verhalten der Poly-carbonsäuren bei der konduktometrischen Titration ist von Fall zu Fall etwas verschieden und dürfte am besten durch wechselnde Kombination der Verhältnisse von 1—3 illustriert werden. Dies entspricht auch den Erwartungen. Immerhin ist auch hier eine gewisse Gesetzmässigkeit feststellbar. Die günstigsten Titrationskurven erhält man bei Verwendung von Alkohol, der 1 bis maximal 35% Wasser enthält. In der Regel wird man mit 85—90-proz. Alkohol zweckentsprechende Kurven, wenn auch nicht optimale Verhältnisse, erzielen können.

Einige Ergebnisse sind graphisch in Fig. 3 dargestellt, woraus die verwendete Lösungsmittelkonzentration und die Art der titrierten Säure hervorgeht.

Unter Berücksichtigung dieser Feststellungen wurde eine grössere Anzahl der verschiedensten organischen Säuren mit Hilfe der beschriebenen Methodik konduktometrisch titriert. Einige Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Tabelle gibt Aufschluss sowohl über die aufgewendeten Substanzmengen, wie auch über die

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Anzahl der COOH- Grup- pen	Ein- waage mg	Ver- brauch cm ³ 0,01-n. NaOH	Äquiv.- Gew. gef.	Äquiv.- Gew. ber.	Fehler ‰
Monocarbonsäuren:							
1	Monochloressigsäure	1	14,017	14,685	95,5	94,5	1,0
2	Benzoesäure	1	10,471	8,827	118,6	122,1	2,9
3	Anissäure	1	12,750	8,399	151,8	152,1	0,2
4	Anissäure	1	12,665	8,299	152,6	152,1	0,3
5	β -Styryl-acrylsäure	1	10,892	6,311	172,6	174,2	1,0
6	p-Methoxy-Zimtsäure	1	11,545	6,517	177,1	178,2	0,6
7	2,3-Dioxymethylen-zimtsäure	1	10,382	5,527	187,8	192,2	2,3
8	α -Naphthoesäure	1	19,123	11,220	170,4	172,2	1,0
9	1,3-Methyl-naphthalin-6-carbonsäure	1	17,108	8,332	205,3	200,2	2,6
10	Antrachinon-2-carbonsäure	1	20,900	8,085	258,5	252,2	2,5
11	Oleanolsäure	1	11,91	2,635	452,0	456,7	1,0
12	β -Boswellinsäure	1	11,714	2,580	454,0	456,7	0,6
13	Acetyl-ursolsäure	1	11,268	2,281	494,0	498,7	0,9
14	Glycyrrhetinsäure	1	20,710	4,208	492,2	502,7	2,1
Dicarbonsäuren:							
1	Naphtalin-1,4-dicarbonsäure	2	15,102	14,190	106,4	108,1	1,5
2	Naphtalin-1,4-dicarbonsäure	2	14,964	14,140	105,8	108,1	2,1
3	Phtalsäure	2	3,941	4,661	84,6	83,0	1,9
4	Phtalsäure	2	3,999	4,826	82,9	83,0	0,1
5	Glutarsäure	2	11,521	17,985	64,0	66,1	3,0
6	Bernsteinsäure	2	4,220	7,367	57,3	59,0	2,9
Polycarbonsäuren:							
1	1,2,3-Benzol-tricarbonsäure + 2 H ₂ O ¹⁾	3	7,810	9,731	80,3	82,1	2,2
2	1,2,3-Benzol-tricarbonsäure + 2 H ₂ O ¹⁾	3	7,764	9,414	82,5	82,1	0,5
3	1,2,3-Benzol-tricarbonsäure + 2 H ₂ O ¹⁾	3	7,662	9,302	82,4	82,1	0,4
4	1,2,3-Benzol-tricarbonsäure + 2 H ₂ O ¹⁾	3	7,622	9,174	83,1	82,1	1,2
5	Oleanol-trisäure ¹⁾	3	14,500	8,745	165,8	167,5	1,1
6	Oleanol-trisäure ¹⁾	3	16,118	9,516	169,4	167,5	1,0
7	1,2,4,5-Benzol-tetracarbonsäure + 2 H ₂ O	4	8,186	11,335	72,2	72,5	0,4
8	1,2,4,5-Benzol-tetracarbonsäure + 2 H ₂ O	4	8,188	11,287	72,9	72,5	0,5
9	Tetracarbons. aus Abietinsäureoxydat. ²⁾	4	14,632	17,449	83,9	82,6	1,6
10	Tetracarbons. aus Abietinsäureoxydat. ²⁾	4	11,569	13,880	83,4	82,6	1,0
11	Benzol-pentacarbonsäure	5	5,648	9,386	60,2	59,6	1,0

Die verwendeten Substanzen waren auf Reinheit, bzw. Wassergehalt durch Kohlenwasserstoffbestimmungen geprüft.

¹⁾ Helv. 21, 1376, 1381 (1938).

²⁾ Helv. 21, 581 (1938).

Genauigkeit der Resultate. Allgemein kann festgestellt werden, dass durch die vorliegenden systematischen Versuche die Verhältnisse bei der konduktometrischen Titration organischer Säuren so weit geklärt worden sind, dass bei Beachtung der beschriebenen Bedingungen in jedem Fall mit erfolgversprechendem Verlauf der Analyse gerechnet werden kann. Im besondern ist hervorzuheben, dass die eingangs erwähnten Polycarbonsäuren mit Hilfe der konduktometrischen Methode sehr genau titriert werden konnten, d. h. dass, wie erwartet, die bei der Indikator-Titration nicht erfassbaren schwachen Säuregruppen hier ohne weitere Schwierigkeiten einwandfrei ermittelt werden können (Tabelle 1, Polycarbonsäuren, No. 5, 6, 9 und 10).

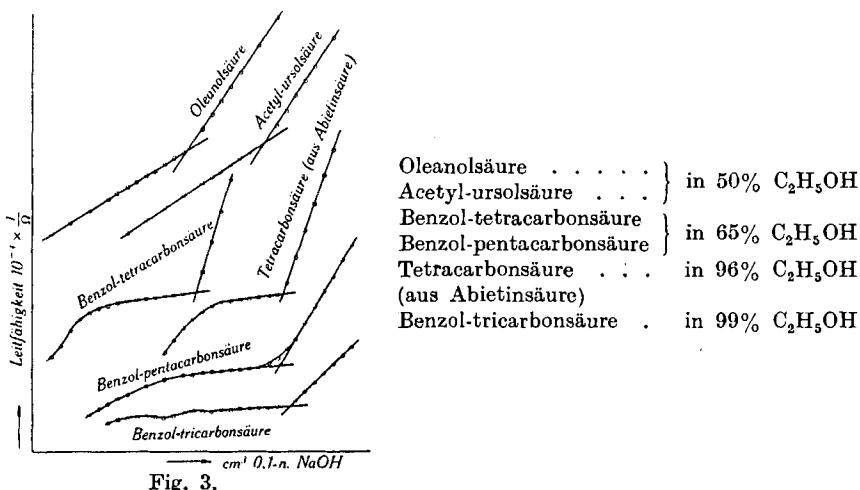


Fig. 3.

Zur Methodik selber kann gesagt werden, dass bei Vorhandensein der notwendigen apparativen Behelfe die Durchführung der Versuche sich sehr einfach gestaltet. Der Zeitaufwand pro Bestimmung ist nicht erheblich grösser als derjenige bei der Indikator-Titration. Die Titrations lassen sich nach unsern Erfahrungen mit Substanzmengen zwischen 3 und 30 mg durchführen, je nach der Grösse des zu bestimmenden Äquivalentgewichtes. Die mit der Methode erreichten Genauigkeiten entsprechen vollauf den zu stellenden Anforderungen. Im allgemeinen haben wir Fehlergrenzen festgestellt, die noch enger liegen, als dies bei der Mikro-Indikator-Titration der Fall ist.

Experimenteller Teil.

Die Leitfähigkeitsmessung wurde nach bekannter Methodik durchgeführt. Als Messanordnung verwendeten wir ein im Handel befindliches Brückeninstrument mit empfindlichem Galvanometer als Indikator¹⁾.

¹⁾ Die genannte Messanordnung wurde in kompensiösem Zusammenbau von der Firma *E. Schiltknecht*, Ing., Zürich, bezogen. Sie arbeitete zu unserer vollsten Zufriedenheit.

Leitfähigkeitsgefäß. Unter den verschiedenen möglichen Formen des Leitfähigkeitsgefäßes wählten wir eine solche, die die Einwage der festen Säuren direkt aufnehmen kann und in welcher unter Umständen die Lösungen der Säure im Lösungsmittel durch Erwärmen ohne Schädigung des Gefäßes herbeigeführt werden kann. Die in der Figur 4 dargestellte Form hat sich in dieser Beziehung ausgezeichnet bewährt. Das Leitfähigkeitsgefäß L besteht aus Jenaer Glas. Oben im etwas verengten Hals eingeschmolzen sind zwei Jenaer-Glaszuleitungsröhrchen R, die freitragend bis auf den Grund des Gefäßes ragen. Sie enthalten im Innern die Platinzuleitungsdrähte zu den Elektroden E, zwei Platinblechen, die mit den Zuleitungsröhrchen fest verschmolzen sind. Um eine Änderung des Abstandes der Platinbleche während des Versuches zu verhindern, sind die beiden Bleche durch eine kleine Glasstrebe miteinander fest verbunden. Die Vorbehandlung der Elektroden geschieht auf die übliche Weise. Das Gefäß selber wird nach jeder Bestimmung durch Ausspülen mit Wasser, eventuell geeigneten Lösungsmitteln und Alkohol gereinigt.

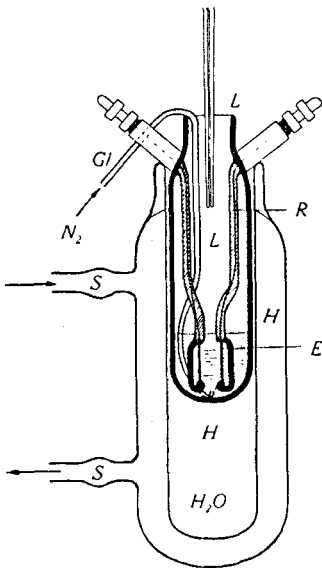


Fig. 4.

Die gute Durchmischung der Säurelösung mit der zutropfenden Lauge erfolgt mit Hilfe eines Stickstoffstromes, der durch ein geeignet gebogenes Glasröhrchen G1 in das Lösungsgemisch hineingeleitet wird. Den Stickstoff entnehmen wir einer Bombe mit sog. 100-proz. Stickstofffüllung und leiten ihn zur Trocknung über Magnesiumperchlorat und zur Befreiung von Kohlendioxyd über Natronasbest. Durch Zwischenschaltung eines kleinen Druckreglers, der den Überschuss an Stickstoff entweichen lässt, kann man auf einfache Weise durch Verschliessen einer Öffnung mit dem Finger erreichen, dass der Stickstoffstrom im Leitfähigkeitsgefäß aufperlt und so eine gute Durchmischung herbeiführt, ohne dass, wie diesbezügliche Versuche zeigten, die Leitfähigkeit der Lösung selber dadurch beeinflusst wird.

Temperiervorrichtung. Die Versuche wurden von uns bei einer konstanten Temperatur von 20° ($\pm 0,1^{\circ}$) durchgeführt. Die Temperaturkonstanz des Leitfähigkeitsgefäßes erreichten wir durch folgende Anordnung. Das Leitfähigkeitsgefäß L (Fig. 4) wird in einen gläsernen Hohlmantel H in die dazu passende Öffnung hineingestellt. Der Zwischenraum zwischen dem Temperiergefäß und dem Leitfähigkeitsgefäß wird durch Wasser ausgefüllt. Der Hohlmantel H ist mit 2 Stützen S verbunden mit einem Umlaufthermostaten (System Dr. Höppeler), der eine sehr genaue Regulierung der Temperatur des umlaufenden Wassers ermöglicht.

Lösungsmittel. Die Befreiung der Lösungsmittel von sauren Bestandteilen erfolgte auf einfache Art dadurch, dass wir käuflichen absoluten Alkohol einige Stunden über Kalk kochten, und dann unter Luftabschluss abdestillierten. Die Kontrolle mit Phenolphthalein und 0,01-n. Alkalilösung zeigte, dass so vorbereiteter Alkohol absolut neutral ist. Das zur Verdünnung des Alkohols verwendete destillierte Wasser wurde vor dem Gebrauch durch Kochen von Kohlensäure befreit. Die zur Titration benötigte Alkoholmenge wird am besten kurz vor Versuchsbeginn hergestellt,

Die Titerstellung der Alkalilösung erfolgt vorteilhaft auch konduktometrisch, wobei zur Vermeidung von Fehlern mit den gleichen Reagenzien und unter gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet wird. Insbesondere ist zur Erhöhung der Genauigkeit zu empfehlen als Einstellsäure eine solche zu wählen, die ähnliche Carboxylgruppierung und Lösungseigenschaften wie die Untersuchungssubstanz aufweist.

Organisch-chemisches Laboratorium, Mikroanalytische
Abteilung, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.