andererseits basieren alle thermischen Anschauungen auf der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes, welches seiner Natur nach ein Integralgesetz ist, d. h. eine große Zahl benachbarter Teilchen von gleicher Beschaffenheit voraussetzt. Dies ist aber meistens bei elektrischen Entladungen nicht der Fall; je geringer die Zahl der von den Energiezentren gleichmäßig beeinflussten Teilchen, d. h. je geringer die Stromdichte ist, um so bedenklicher erscheint die Anwendung irgend eines Gleichgewichtsgesetzes.

Tatsächlich ergibt die Uebertragung der thermischen Anschauung auf eine größere Zahl von Masseteilchen, welche elektrisch auf etwa 4000° erhitzt werden, bei größeren Energie-

mengen mit den experimentell gewonnenen Resultaten leidlich übereinstimmende Werte, während bei sehr geringen Stromdichten (Glimmentladung) diese Vorstellung zu falschen Schlüssen führen würde¹⁾.

(Eingegangen: 6. April.)

¹⁾ In ihren letzten Arbeiten haben Warburg und Leithäuser neben O_3 , N_2O_5 bei der Glimmentladung in den Siemensschen Ozonröhren nunmehr auch N_2O gefunden; diese Tatsache spricht sehr dafür, daß neben der hohen Temperatur noch andere -- eventuell photochemische -- Einflüsse für die Aktivierung des N von einer, wenn auch quantitativ geringen, gewissen Bedeutung sein können, da eine Bildung von N_2O auf thermischem Weg wegen seines Zerfalles schon bei mäßiger Temperatur unwahrscheinlich erscheint (siehe Warburg und Leithäuser, Sitzungsber. der königl. preuß. Akad. der Wissensch. 6 (1908).

ZUR FRAGE DER BESTIMMUNG DER H' -IONENKONZENTRATION DURCH INDIKATOREN.

Von Prof. Dr. Leonor Michaelis und Dr. Peter Rona.

(Aus den Laboratorien des Städtischen Krankenhauses am Urban, Berlin)¹⁾.

An Stelle der immerhin komplizierten Bestimmung der H' - bzw. OH' -Ionenkonzentration von Lösungen mittelst der Gasketten hat neuerdings Friedenthal²⁾, sowie Saleßki³⁾ und Fels⁴⁾ in Vorschlag gebracht, eine Skala der H -Ionenkonzentration durch Bestimmung des Umschlagpunktes von Indikatoren festzulegen. Die Eichung dieser Skala kann man nach den genannten Autoren in der Weise herstellen, daß man einen jeden Indikator für seinen Umschlagpunkt eicht. Bei Indikatoren mit viel Uebergangsstufen kann man aber auch an einem einzigen Indikator eine ziemlich umfangreiche Skala herstellen. Besonders gut gelingt dies mit Kongorot. Zahlenmäßige Angaben darüber zu machen, ist überflüssig, denn die Skala ist in jedem Augenblick leicht durch Herstellung geeigneter Salzsäureverdünnungen reproduzierbar. Will man den H -Ionengehalt einer Flüssigkeit bestimmen, so braucht man nur durch Kolorimetrie diejenige Salzsäureverdünnung zu bestimmen, die dieselbe Farbe mit Kongorot gibt wie die zu prüfende Flüssigkeit. Diejenigen H -Ionenkonzentrationen, die zu ihrer Reproduktion wegen allzugroßer Nähe des Neutralpunktes besonderer Kunstgriffe bedürfen, kommen hier nicht in Betracht, weil die gut unterscheid-

baren Nuancen des Kongorot erst bei höheren Aziditäten beginnen.

Nun hat aber das Kongorot eine Eigentümlichkeit, welche für die Frage der Bedeutung des Farbumschlages der Indikatoren ein allgemeineres Interesse besitzt und die Richtigkeit der kolorimetrischen Ionenbestimmungen stark beeinträchtigt.

Wenn man nämlich eine sehr verdünnte Lösung einer beliebigen Säure, welche eine H -Ionenkonzentration von 0,01 bis 0,0005 n. enthält, mit Kongorot versetzt, so entsteht eine blauviolette Färbung, die sich dem maximalen Umschlag des Kongorot in stark sauren Lösungen, einem reinen Blau, je nach der Säurekonzentration mehr oder weniger nähert. Wenn man eine solche Lösung nun mit geeigneten Mengen eines beliebigen, nicht nur eines mit der Säure gleichionigen, Salzes versetzt, so ändert sich die Farbe des Kongorot deutlich nach Rotviolett oder fast Rot. Es hat also den Anschein, als sei die H -Ionenkonzentration durch den Zusatz des Neutralsalzes zurückgegangen. Es fragt sich nun, ob das Kongorot auch bei Gegenwart von Salzen anwendbar ist, mit anderen Worten, ob eine Zurückdrängung der H -Ionen durch Neutralsalze es ist, die den Farbumschlag in unserem Falle hervorruft, oder ob die Skala des Kongorot bei Gegenwart von Neutralsalzen trügerische Werte gibt.

Um diese Verhältnisse näher zu prüfen, stellten wir zunächst den Grad dieser scheinbaren Zurückdrängung der H -Ionenkonzentration durch Neutralsalze in folgender Weise fest. Eine 0,05 n. Essigsäurelösung wurde mit Kongorot

¹⁾ Ausgeführt mit Hilfe der Jagor-Stiftung der Stadt Berlin.

²⁾ Zeitschr. f. allgemeine Physiologie 1, 56 (1901); 4, 44 (1904); Z. f. Elektroch. 10, 113 (1904); vergl. auch Salm 57, 471 (1907).

³⁾ Z. f. Elektroch. 10, 204 (1904).

⁴⁾ Z. f. Elektroch. 10, 208 (1904).

versetzt (stets zu je 50 ccm Flüssigkeit zehn Tropfen einer gesättigten Farbstofflösung in 50 prozentigem Alkohol). Gleichzeitig wurde durch stufenweise Verdünnung eine kolorimetrische Skala der verschiedensten H -Ionenkonzentrationen mit Hilfe von HCl -Verdünnungen hergestellt. Zu 50 ccm der ursprünglichen Essigsäurelösung wurde 1 ccm n. KCl -Lösung zugegeben. Die Farbe schlug deutlich nach Rotviolett um, und zwar in dem Grade, daß nach dem kolorimetrischen Vergleich eine Verminderung der H -Ionenkonzentration auf den zehnten Teil des ursprünglichen Wertes festgestellt werden konnte. Es wurde nunmehr geprüft, wieviel von anderen Elektrolyten nötig war, um den gleichen Grad des Farbenumschlages hervorzurufen. Und da ergab sich, daß folgende Äquivalentmengen der verschiedenen Salze den gleichen Effekt hatten:

$ClNa$	1 Millimol im Liter,
ClK	1 " " "
$ClNH_4$	1 " " " "
$\frac{1}{2} MgCl_2$	0,128 Millimol im Liter,
$\frac{1}{2} BaCl_2$	0,078 " " "
$\frac{1}{3} AlCl_3$	0,042 " " "

Es ist also zu konstatieren, daß die Alkalisalze untereinander gleich stark wirken. Dagegen sind die zweiwertigen Metallsalze (Mg , Ba) erheblich stärker wirksam, und noch mehr das dreiwertige Al . Es ergibt sich hier dieselbe Gesetzmäßigkeit betreffs des Einflusses der Wertigkeit der Kationen, die Schulze¹⁾ für die Ausflockungsstärke derselben auf elektro-negative Kolloide festgestellt hat. Wenn man die Lösungen einige Stunden stehen läßt, kann man demgemäß in Fällen mit genügendem Salzzusatz auch weiterhin beobachten, daß der Einfluß der Neutralsalze zu einer Ausflockung des Farbstoffes führt. Es lag deshalb die Möglichkeit vor, daß der Farbenumschlag des Kongorot nicht auf eine Zurückdrängung der H -Ionen zu beziehen ist, sondern auf eine Vorstufe der Ausflockung, ebenso wie die Ausflockung des kolloidalen Goldes durch einen Farbenumschlag eingeleitet wird.

Eine ähnliche Farbenänderung von Farbstoffen als Vorstufe der Ausflockung beobachtete der eine von uns (M.)²⁾ am Fuchsin. Wenn man in einer Fuchsinlösung Kochsalz in der Wärme bis fast zur Sättigung löst, so tritt eine blaue oder violette Farbe im durchfallenden Licht auf, während die Lösung im auffallenden Licht rot erscheint. Diese rote Farbe ist nicht eine Fluoreszenz, sondern eine ultramikroskopisch körnig auflösbare Pseudofluoreszenz,

und ihr Licht ist polarisiert^{1) 2)}. Nach 24 Stunden ist in einer solchen Lösung das Fuchsin gewöhnlich vollkommen ausgefallen.

Es mußte nun der Entscheid getroffen werden, ob das Kongorot den H -Ionengehalt falsch angezeigt hatte und ob eine Änderung der H -Ionenkonzentration, welche nach dem Massenwirkungsgesetz nicht zu erwarten war, auch wirklich nicht eingetreten war. Wenn das Kongorot richtig zeigte, d. h. wenn wirklich eine Verringerung der H -Ionen auf ein Zehntel des ursprünglichen Wertes eingetreten war, so mußte sich diese Konzentrationsdifferenz leicht mit Hilfe einer Gaskette nachweisen lassen. Es wurde deshalb folgende Versuchsanordnung getroffen: Es wurde die eine Flüssigkeit mit einer platiniierten Platinelektrode in Berührung gebracht, die andere mit der anderen Platinelektrode. Es wurde die von Hamburger angegebene Form der Gaskette benutzt. Die beiden Flüssigkeiten wurden durch Baumwolle miteinander verbunden, die mit einer der beiden Flüssigkeiten getränkt war. Dann wurde in die beiden Elektrodengefäße Wasserstoff eingeleitet, so daß dieser die Elektroden nur noch gerade mit ihrem Rand³⁾ in die Flüssigkeit eintauchen ließ und die EMK dieser Kette mit Hilfe der Kompensationsmethode von Poggendorf-Du Bois-Reymond gemessen. Als Nullinstrument wurde ein Kapillarelektrometer in der Ostwaldschen Form angewandt. Als Arbeitselement diente ein Akkumulator, als Normalelement ein Weston-Element.

Zum Beweise für die Funktionstüchtigkeit der Apparatur wurden einige Kontrollmessungen an bekannten Flüssigkeitsketten vorgenommen. Diese hatten folgendes Resultat:

		berechn. Millivolt	gefunden	von Smale ⁴⁾ gefunden	Richtung im Element
1	n. HCl 0,1 n. HCl	17,2	17,6	18,6	←
2	n. HCl 0,1 n. HCl	17,2	17,0	—	←
3	n. HCl 0,1 n. HCl	17,2	16,7	—	←
4	n. HCl 0,01 n. HCl	36,7	32,3	33,8	←
5	n. HCl 0,01 n. HCl	36,7	34,8	33,8	←
6	0,1 n. HCl 0,01 n. HCl	18,8	16,4	17,0	←

Wenn nun zwei Flüssigkeiten in das Gaselement gebracht wurden, die nach vorheriger Prüfung mit Kongorot in oben gedachtem Sinne in ihrer H -Ionenkonzentration sich etwa um das Zehnfache unterscheiden sollten, so ergab das Gaselement eine $EMK = 0$.

1) Siedentopf, Physik. Zeitschr. **6**, 24 (1906).

2) Michaelis, Hofmeisters Beitr. **8**, 38 (1906).

3) Wenn man dies beachtet, stellt sich die Konstanz der Kette in weniger als 1 Stunde her.

4) Smale, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 577 (1894).

1) Journ. f. prakt. Chemie **25**, 431 (1882) und **27**, 320 (1884).

2) Virchow-Archiv **179**, 201, Zeile 18 ff. (1905).

Die Elektrolyte sind derart gewählt, daß ihre Ionen unter sich und mit dem Anion der Säure möglichst gleiche Wanderungsgeschwindigkeit haben.

1. 0,009 n. HCl + 0,1 n. KBr || $\frac{\text{gefunden in Millivolt}}{1,8} \leftarrow$
 $\parallel 0,009 \text{ n. } HCl + 0,001 \text{ n. } KBr \parallel 0$
2. 0,01 n. HCl + 0,5 n. KBr ||
 $\parallel 0,01 \text{ n. } HCl + 0,001 \text{ n. } KBr \parallel 0$
3. 0,008 n. HNO_3 + 0,17 n. KCl ||
 $\parallel 0,008 \text{ n. } HNO_3 + 0,0034 \text{ n. } KCl \parallel 0$
4. 0,008 n. HNO_3 + 0,17 n. KCl ||
 $\parallel 0,008 \text{ n. } HNO_3 + 0,0017 \text{ n. } KCl \parallel 0,5 \rightarrow$
5. 0,1 n. CH_3COOH + 0,5 n. KCl ||
 $\parallel 0,1 \text{ n. } CH_3COOH + 0,0005 \text{ n. } KCl \parallel 0$

Daraus ist also zu schließen, daß die beiden Lösungen die gleiche H -Ionenkonzentration besitzen und daß Kongorot falsch zeigt.

Noch bei einem zweiten Indikator fanden wir eine Besonderheit, und zwar in umgekehrtem Sinne als bei Kongorot. Mit Hilfe von Methylviolett kann man eine gut abstufbare Skala der höheren H -Ionenkonzentrationen herstellen. Mit steigendem H^+ -Gehalt geht die Farbe des Indikators bekanntlich von Violett durch Blau und Grün nach Gelb über. Wenn man nun zu einer mit Methylviolett gefärbten Säurelösung etwas reichliche Mengen irgend eines Neutralsalzes zusetzt, so ändert sich die Farbe im

Sinne einer Vermehrung der H -Ionenkonzentration. War die Farbe ohne Neutralsalz violett bis fast blau, so wird sie mit Neutralsalz blau; war sie blau, so wird sie grün, und war sie grün, so wird sie gelb. Wie der folgende Versuch beweist, handelt es sich auch hier um eine Eigentümlichkeit des Indikators, die zu den allergrößten Fehlerquellen Anlaß geben kann, und zwar im umgekehrten Sinne wie beim Kongorot.

Ein ähnliches, wenn auch graduell nicht so hervorstechendes Verhalten zeigen auch andere Indikatoren. Es sei nur beiläufig folgendes erwähnt. Wenn man eine mit sehr wenig Natriumkarbonat oder einer geeigneten Mischung von primärem und sekundärem Natriumphosphat eben rosa gefärbte Phenolphthaleinlösung mit KCl in Substanz versetzt, so entfärbt sie sich fast; wenn man eine mit Methylorange rotorange gefärbte Schwefelsäure mit ClK in Substanz versetzt, so wird sie fast rein gelb.

Bei Gegenwart von größeren Salzmengen sind also die Indikatoren zur Messung der H -Ionenkonzentrationen im allgemeinen nur mit entsprechenden Kautelen brauchbar.

(Eingegangen: 11. April.)

PATENTLITERATUR.

IN- UND AUSLÄNDISCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Die Anmeldungen liegen während zweier Monate nach Bekanntmachung im Reichsanzeiger zur Einsicht in der Auslegehalle des Kaiserl. Patentamtes aus. Innerhalb derselben Zeit ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger (Zentral-Handelsregister) vom 16. April 1908:

- 12i. R. 25233. Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilikaten oder künstlichen Zeolithen; Zus. z. Pat. 186630. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 10. 10. 07.
- 12k. B. 45976. Verfahren zur Darstellung von Cyaniden und Cyanamiden der Alkalien und Erdalkalien. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 30. 3. 07.
- 12k. P. 20319. Verfahren zur Darstellung von Ferrocyanalkalium aus Ferrocyanatrium durch Umsetzung mittels Chlorkalium. Petri, Straßburg i. Els. 6. 8. 07.
- 12n. G. 24758. Verfahren zur Gewinnung von wasserfreiem Zinnchlorid aus zinnoxydhaltigen Materialien. Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr. 17. 4. 07.
- 12n. J. 9491. Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Metalloxyd auf trockenem Wege durch Oxydation von zerstäubtem Metall. Jaeger, Kalk am Rhein. 7. 11. 06.

40a. D. 17997. Verfahren zur Entfernung des Fluors aus fluorhaltigen Mineralien durch Behandeln der Mineralien mit starker Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure. Delplace, Namur, Belgien. 23. 1. 07.

48a. H. 39622. Bad für die Erzeugung von Zinkniederschlägen auf elektrolytischem Wege mit einem Gehalt an Stickstoffderivaten und einatomigem Alkohol. van Hulst, Lize-Serainy, Belgien. 7. 1. 07.

Vom 21. April 1908:

- 21c. C. 15792. Regelungseinrichtung für elektrische Stromkreise mit Sammlerbatterie und Zusatzmaschine. Conrad, Edgewood Park, V. St. A. 19. 6. 07.
- 21f. L. 22459. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Wolframmetall für elektrische Lampen. Lux, Wien. 15. 6. 05.
- 21f. S. 24741. Verfahren zur Herstellung von Metallglühfäden durch Formen von Metallpulvern oder Metallverbindungen mittels eines Bindemittels. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 8. 6. 07.
- 12i. P. 13936. Verfahren zur Darstellung von Stickstoffoxyden durch Einwirkenlassen elektrischer Entladungen auf atmosphärische Luft. Westdeutsche Thomasphosphatwerke, G. m. b. H., Berlin. 21. 8. 02.
- 21f. S. 24742. Verfahren zur Herstellung kohlenstofffreier Metallglühfäden. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 8. 6. 07.