

DIE BESTIMMUNG DES H' -GEHALTES EINER LÖSUNG MIT HILFE VON INDIKATOREN.

Von *Eduard Salm.*

Die Methode, den Gehalt einer Flüssigkeit an H -Ionen mit Indikatoren kolorimetrisch zu bestimmen¹⁾, setzt voraus, dass es möglich ist, Vergleichslösungen von genau bekanntem H' -Gehalt herzustellen. Bei den von Friedenthal benutzten Lösungen schwacher Elektrolyte gab die bekannte Dissociationskonstante ein bequemes Mittel zur Bereitung solcher Standardlösungen an die Hand; bei den starken Elektrolyten, namentlich in konzentrierten Lösungen, ist die Bestimmung des Dissociationsgrades mit Unsicherheit behaftet, und es ergab sich daher die Notwendigkeit, den wahren H' -Gehalt solcher mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bereiteten Normalstufen noch auf andere Weise festzustellen. Von den bisher bekannten Methoden ist in den vorliegenden Versuchen die in letzter Zeit so vielfach benutzte Gaskettenmessung, und zwar mit Wasserstoffelektroden, angewandt worden, welche bekanntlich mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung

$$E = 0,0577 \log \frac{C_{\text{konz.}}}{C_{\text{verd.}}}$$

gestattet, aus der elektromotorischen Kraft E der Kette die H' -Konzentration der zu untersuchenden Lösung direkt zu berechnen. Da der H' -Gehalt in der stärksten Säure etwa $2 \text{ n. } H'$, in der stärksten Lauge rund $5 \times 10^{-15} \text{ n. } H'$ beträgt, so hat Friedenthal eine nach absteigenden Normalitäten an H -Ionen geordnete Vergleichsskala von 17 Stufen aufgestellt, welche das Gesamtgebiet aller in wässriger Lösung überhaupt möglichen Reaktionsstufen umfassen. Die an H -Ionen stärksten und schwächsten Stufen waren aus Salzsäure, bzw. Kalilauge unter Zugrundelegung ihrer aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Dissociationskonstante hergestellt worden, zu den mittleren Stufen wurden ausser diesen auch schwache Elektrolyte, Säuren und Basen von geringer Dissoziationskonstante, wie Borsäure und Anilin, verwandt. Um die Schwierigkeiten der Bereitung von Lösungen mit genau definiertem H' -Gehalt in der Nähe des Neutralpunktes zu umgehen, wurden nach der Methode des Herrn von Szily $\frac{n}{10}$ Lösungen von NaH_2PO_4 und

Na_2HPO_4 bereitet, von denen die erstere durch Hydrolyse schwach sauer, die andere ebenfalls durch Hydrolyse schwach alkalisch reagiert. Durch Mischen dieser beiden Lösungen kann man eine Reihe von Stufen erhalten, deren H' -Gehalt bei der Temperatur von etwa 18° einen Bereich von rund $1 \times 10^{-5} H' \left(\frac{n}{10} \text{NaH}_2\text{PO}_4 \right)$

bis zu $1 \times 10^{-9} H' \left(\frac{n}{10} \text{Na}_2\text{HPO}_4 \right)$ umfasst. Wie Friedenthal bereits auf der Naturforscherversammlung in Kassel, August 1903, betont hatte, lassen sich alle Stufen in der Nähe des Neutralpunktes mit genau definiertem H' -Gehalt durch Verwendung der Szily'schen Phosphatlösungen sehr bequem herstellen.

Die Reaktion sämtlicher Stufen wurde durch Gaskettenmessung ermittelt.

Die bei den Messungen gewählte Anordnung ist die übliche des Kompensationsverfahrens. Sie ist schon verschiedentlich beschrieben worden. Als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer mit senkrechter Kapillare, welches empfindlich genug war, um bei den gewählten Widerständen eine Verschiebung auf der Messbrücke um $0,25 \text{ mm}$ deutlich erkennen zu lassen. Da wiederholte und mit mehrfach erneuerten Lösungen angestellte Messungen eine gute Uebereinstimmung zeigten, so erschien es zwecklos, die Empfindlichkeit zu steigern. Als Elektroden kamen Platin- und Palladiumbleche zur Verwendung. Da sich das Palladinieren der Elektroden mehr bewährte als das Platinieren, wurden, um eine bessere Konstanz und ein schnelleres Einstellen zu erzielen, die Elektroden mit Palladiummohr überzogen. Eine geeignete Palladinierungsflüssigkeit erhält man ganz analog der Lummer-Kurlbaumschen Platinierungsflüssigkeit durch Auflösen von 1 g Palladiumchlorid in 30 g Wasser; als Katalysator wurde 5% Platinierungsflüssigkeit zugesetzt. Das Beladen der Elektroden geschah in den mitgeteilten Versuchen vermittelt Durchleiten von Wasserstoff; doch wurde beabsichtigt, nach Herstellung anderer Formen von Elektroden zu versuchen, eine gleichmässige Beladung dadurch zu erzielen, dass man bei Vermeidung von Gasverlust die Elektroden andauernd unter Wasserstoffdruck hält. Das elektrolytische Laden der Palladiumelektroden nach Fraenckel hat sich nicht bewährt, da es nur sehr selten gelang, auf diese

1) Vergl. Friedenthal, Die Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Indikatoren, diese Zeitschr. 10, 113.

Weise beide Elektroden gleichmässig zu beladen; die gemessenen Spannungen waren den theoretischen gegenüber fast stets zu klein und nur in Ausnahmefällen mit den Standartwerten völlig übereinstimmend.

Bei Anwendung der Methode der Wasserdurchleitung hat sich herausgestellt, dass die Genauigkeit der Messung wesentlich abhängt von der Reinheit des Wasserstoffs, bezw. des Zinks und der Salzsäure. Das Kahlbaumsche Zincum purissimum genügt den Anforderungen in keiner Weise, es wurde für Arsenuntersuchungen mit besonderer Vorsicht hergestelltes arsenfreies Zink und reine konzentrierte Salzsäure benutzt. Nur bei Benutzung solcher Reagentien konnte völlig geruchloser Wasserstoff erzielt werden. Da eine unregelmässige Wasserstoffentwicklung nicht unerhebliche Spannungsschwankungen veranlasst, wurde Sorge getragen, während der ganzen Messung den Wasserstoff möglichst gleichmässig durch die Lösungen zu führen. Die Werte wurden häufig erst nach stundenlangem Durchleiten konstant, manchmal auch schon unmittelbar nach dem Eintauchen der Elektroden, besonders nach dem Neupalladinieren der Elektroden.

Die zu messenden Lösungen wurden gegen $\frac{n}{10} \text{HCl}$ geschaltet, welche zur Vermeidung des Kontaktpotentials nach der Methode von Nernst in $\frac{n}{10}$ Kochsalzlösung aufgelöst wurde. Da die

$\frac{n}{100} \text{HCl}$ nur zu 97% dissociert ist und die Dissociation durch Hinzufügen des Chlornatriums noch zurückgedrängt wird, wurde diesem Mindergehalt an H^+ -Ionen durch Bereiten einer Salzsäure von 1,04 n. HCl Rechnung getragen. Um ganz sicher zu gehen, wurden die mit $\frac{n}{100} \text{HCl}$ als Vergleichslösung gewonnenen Resultate dadurch kontrolliert, dass die zu untersuchenden Lösungen ausserdem gegen $\frac{n}{1000} \text{HCl}$, welche als vollkommen dissociert zu betrachten ist, geschaltet wurden. Inwieweit die Messungen übereinstimmen, zeigen z. B. die bei den Phosphatstufen erhaltenen Werte (siehe folgende Tabelle). Nur bei den schwächsten Säuren und Basen hat sich das Zufügen eines indifferenten Elektrolyten (NaCl), welcher die Stromleitung besorgt, als notwendig gezeigt, bei den übrigen Stufen erwies sich der Einfluss des Kontaktpotentials

$\frac{n}{10}$	$\frac{n}{100} \text{HCl}$ C_{H^+}	$\frac{n}{1000} \text{HCl}$ C_{H^+}
10 NaH_2PO_4	$\begin{cases} 3,28 \times 10^{-5} \\ 3,43 \times 10^{-5} \end{cases}$	$3,09 \times 10^{-5}$
8 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2 \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\begin{cases} 1,22 \times 10^{-6} \\ 1,72 \times 10^{-6} \end{cases}$	$1,52 \times 10^{-6}$
6 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 4 \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\begin{cases} 4,77 \times 10^{-7} \\ 6,73 \times 10^{-8} \end{cases}$	$\begin{cases} 4,95 \times 10^{-7} \\ 6,22 \times 10^{-8} \end{cases}$
2 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 8 \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\begin{cases} 1,20 \times 10^{-9} \\ 1,43 \times 10^{-9} \end{cases}$	$1,33 \times 10^{-9}$

als unerheblich. Um Diffusion zu vermeiden, wurden die als Heber benutzten langen Bindfäden nur für den Augenblick der Messung in die Lösungen getaucht.

Um überflüssiges Rechnen zu ersparen und ein anschauliches Bild der Beziehungen zwischen Brückenzahlen, elektromotorischer Kraft und H^+ -Konzentration zu gewinnen, wurde eine

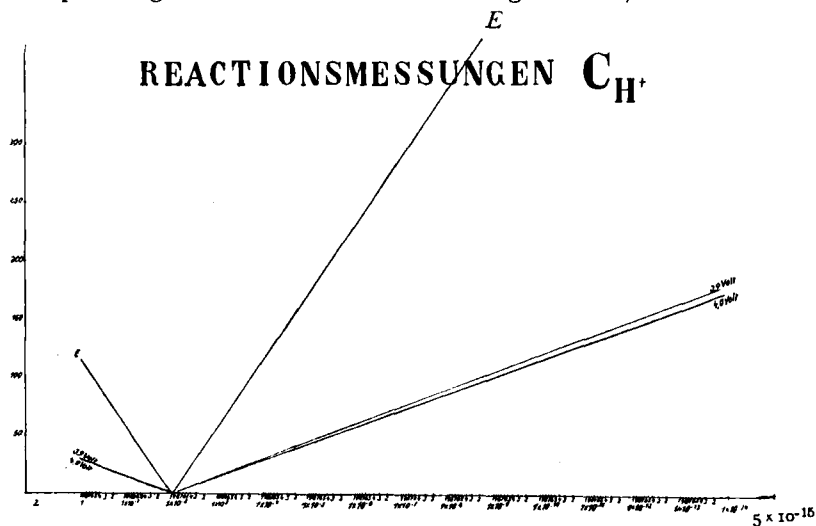


Fig. 100.

Kurve angefertigt, die durch beistehende Fig. 100 wiedergegeben ist.

Die Zehntelstufen lassen sich ohne Schwierigkeit aus der Kurve entnehmen; eine grössere Genauigkeit wäre bei dem augenblicklichen Stande der Reaktionsmessung völlig illusorisch und irreführend.

Für die einzelnen Stufen ergaben die Gaskettenmessungen folgende Werte:

Stufe XV (3,8 n. KOH)	$3,1 \times 10^{-15} \text{H}^+$
Stufe XIV (1,38 n. KOH)	$1,02 \times 10^{-14} \text{H}^+$
Stufe XIII (0,104 n. KOH)	$1,29 \times 10^{-13} \text{H}^+$
Stufe XII (0,0102 n. KOH)	$1,30 \times 10^{-12} \text{H}^+$
Stufe XI (0,001 n. KOH)	$2,6 \times 10^{-11} \text{H}^+$

Für Stufe X (0,0001 n. KOH) wurde eine zu grosse H^+ -Konzentration erhalten. Berücksichtigt man, dass das Leitfähigkeitswasser, welches zur Herstellung der Stufen benutzt wurde, vielleicht spurenweise sauer reagierte, sowie den Einfluss, welchen bei so grossen Verdünnungen Verunreinigungen auf die Leitfähigkeit ausüben, so

erscheint diese Abweichung leicht erklärlich. Eine annähernd richtige Stufe wurde hergestellt, indem ungefähr 60 ccm einer $\frac{n}{100}$ KOH mit $\frac{n}{10}$ NaCl auf 1 Liter aufgefüllt wurden. Hierfür ergab die Messung:

$$\text{Stufe X: } 2,0 \times 10^{-10} H'.$$

Den Bereich zwischen den Stufen IX ($1 \times 10^{-9} H'$) und V ($1 \times 10^{-5} H'$) umfassen die Phosphatstufen.

$$\text{Lösung a): } \frac{n}{10} \text{ NaH}_2\text{PO}_4,$$

$$\text{Lösung b): } \frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{HPO}_4,$$

					CH'
Lösung 1	(10 ccm a,	0 ccm b)	:	$3,3 \times 10^{-5} H'$,	
Lösung 2	(8 „ a,	2 „ b)	:	$1,5 \times 10^{-6} H'$,	
Lösung 3	(6 „ a,	4 „ b)	:	$4,9 \times 10^{-7} H'$,	
Lösung 4	(4 „ a,	6 „ b)	:	$1,9 \times 10^{-7} H'$,	
Lösung 5	(2 „ a,	8 „ b)	:	$6,5 \times 10^{-8} H'$,	
Lösung 6	(0 „ a,	10 „ b)	:	$1,3 \times 10^{-9} H'$,	

$$\text{Stufe IV (0,0001 n. HCl): } 9,96 \times 10^{-5} H',$$

$$\text{Stufe III (0,001 n. HCl): } 1,11 \times 10^{-3} H'.$$

Bei den stärksten Säuren, den Stufen A (2 n. H'), B (1 n. H') und I (0,1 n. H') stellten sich bei der Messung Schwierigkeiten ein, die wohl zum grossen Teil darauf beruhen, dass beim Durchleiten von Wasserstoff HCl aus der Lösung entfernt wird und auf diese Weise die Konzentration sich beständig ändert. Da nun aber bei den entsprechenden alkalischen Stufen die Leitfähigkeitsmessung überraschend richtige Resultate geliefert hat, so erscheint die Annahme berechtigt, dass auch für die sauren Lösungen, bis in die höchsten Konzentrationen, der wahre Dissoziationsgrad sich aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnen lässt.

Die angegebenen H' -Werte sind das Produkt zahlreicher Messungen mit wiederholt erneuerten Lösungen. Durch die Kenntnis des H' -Gehaltes der verschiedenen Szily'schen Phosphatstufen ist es ermöglicht, in der Nähe des Neutralpunktes Vergleichslösungen mit dem gewünschten H' -Gehalt schnell und bequem herzustellen, und man besitzt so ein vortreffliches Mittel, um die Brauchbarkeit von Indikatoren für Titrationszwecke sofort beurteilen zu können.

Als wesentliches Resultat der Untersuchungen sei die Uebereinstimmung der aus der Leitfähigkeit ermittelten und mit Gasketten gemessenen H' -Konzentrationen, auch für die stärksten Stufen, hervorgehoben. Nur für Stufe X zeigte es sich erforderlich, die Farbumschläge der für diese Konzentration in Betracht kommenden Indikatoren zu revidieren. Ausserdem sind einige neue Indikatoren geprüft worden, so dass die korrigierte und erweiterte Tabelle der Farben-

umschläge jetzt folgende Gestalt annimmt (siehe S. 344 und 345).

Eine Betrachtung der Tabelle zeigt uns, dass für alle überhaupt möglichen Reaktionsstufen Indikatoren vorhanden sind, welche die betreffende H' -Konzentration durch einen deutlichen Farbumschlag anzeigen. Durch das Studium neuer Indikatoren ist es möglich und auch wünschenswert, die Reihe der in der Tabelle angeführten zu erweitern und nicht ganz scharfe Umschläge durch bessere zu ersetzen.

Während der Fertigstellung dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von Salessky¹⁾, in welcher eine Empfindlichkeitsskala für eine Reihe von Indikatoren aufgestellt wird. Der Verf. schreibt unter anderm: „Es ist noch nötig zu bemerken, dass die Genauigkeit der Indikatoren, mit Ausnahme des Methylorange und Methylviolett, praktisch von ihrer Konzentration nicht abhängig ist. Sie sind entweder so wenig in Wasser löslich, dass man diese Aenderung nicht bemerken kann, oder der Farbumschlag ändert sich nicht merklich mit der Konzentration der Indikatoren.“ — Eine einfache Ueberlegung lässt uns erkennen, dass die zugefügte Indikatormenge sehr wesentlich ins Gewicht fällt; denn da die Bestimmung der Reaktion einer Lösung auf kolorimetrischer Vergleichung beruht, werden wegen der Massenwirkung des Indikators, welche bei schwachen Elektrolyten in Betracht kommt, schon durch blosse Konzentrationsunterschiede Fehler verursacht, da Aenderungen des Dissoziationsgrades des Indikators Aenderungen der Farbe bewirken. Im allgemeinen sind die Farbumschläge um so deutlicher, je weniger Indikator angewendet wird; bei Zusatz einer grösseren Indikatormenge verwischen sich die Unterschiede in den Nuancen. So gehen bei Alizarin einige orangegelb gefärbten Stufen in Rot über, so dass der Umschlag statt zwischen den Stufen VIII und IX, zwischen V und VI erfolgt. Die Massenwirkung des Indikators lässt sich demonstrieren bei jeder Lösung von geeigneter Zusammensetzung, nämlich bei allen Lösungen, bei welchen schwache Elektrolyte eine massgebende Rolle spielen. Bei einer Natronlauge z. B., die mit überschüssigem Phenol geschüttelt ist, oder bei der durch Hydrolyse schwach alkalisch reagierenden Natriumacetatlösung u. a. m. bewirkt jeder Tropfen Phenolphthaleinlösung Steigerung der Rotfärbung.

Da also die Indikatorkonzentration von grossem Einfluss ist auf die Farbe der Lösung, so ist auch bei der Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit der Gebrauch der umstehenden Tabelle nur dann zulässig, wenn man mit derselben Indikatormenge operiert, welche den an-

1) „Ueber Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie.“ Vergl. diese Zeitschr. 10, 214.

Tabelle de

Indikator	A 2. n. H^+	B 1 n. H^+	I 1×10^{-1} n. H^+	II 1×10^{-2} n. H^+	III 1×10^{-3} n. H^+	IV 1×10^{-4} n. H^+	V 1×10^{-5} n. H^+	VI 1×10^{-6} n. H^+
Alizarin	lila	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot
Tropäolin 000	rosenrot	orangerot	orangerot	orangerot	rotorange	rotorange	orange	orange
Neutralrot	cyanblau	blauviolett	himbeerrot	himbeerrot	himbeerrot	himbeerrot	rosenrot	rosenrot
Methylviolett	goldgelb	zeisiggrün	grünlichblau	blau, Stich violett	violett	violett	violett	violett
Methylorange	scharlach	scharlach	scharlach	scharlach	orangerot	rotorange	orange	orange
Kongo	blau Niederschlag	blau Niederschlag	blau Niederschlag	blau Niederschlag	blau undurchs.	undurchs. braunviolett	scharlach	scharlach
Gallein	goldgelb	goldgelb	goldgelb	goldgelb	gelb, Stich rosa	gelblichrosa	rosenrot	violettrot
Alizarin	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	orange
p-Nitrophenol	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	grünlich
Alizarinsulf. Natr.	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	rosa
Lacmoid	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa	violettblau
Lackmus	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa	rosaviolett
Rosolsäure	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	bräunlichgelb	bräunlichgelb	gelb, Stich rosa
Cyanin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Alizarin	lila	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot
Neutralrot	cyanblau	blauviolett	himbeerrot	himbeerrot	himbeerrot	himbeerrot	rosenrot	rosenrot
Tropäolin 000	rosenrot	orangerot	orangerot	orangerot	rotorange	rotorange	orange	orange
Phenolphthalein	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag
Alizarin	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	orange
Alizarinsulf. Natr.	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	rosa
Gallein	goldgelb	goldgelb	goldgelb	goldgelb	gelb, Stich rosa	gelblichrosa	rosenrot	violettrot
α -Naphtolbenzoin	unlöslich	unlöslich gelb	bräunlich Niederschlag	bräunlich Niederschlag	bräunlich Niederschlag	bräunlich Niederschlag	bräunlich Niederschlag	bräunlich Niederschlag
Poirriers Blau	cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau
Alizarin	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	orange
Gallein	goldgelb	goldgelb	goldgelb	goldgelb	gelb, Stich rosa	gelblichrosa	rosenrot	violettrot
Alizarin	lila	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot	fleischrot
Methylviolett	goldgelb	zeisiggrün	grünlichblau	blau, Stich violett	violett	violett	violett	violett
Phenolphthalein	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag

gegebenen Farbumschlägen zu Grunde liegt, nämlich 10 ccm der zu untersuchenden Lösung mit 0,1 ccm einer $\frac{n}{100}$ Indikatorlösung versetzt.

Rosolsäure erreicht bei Verwendung obiger Konzentrationen, wie aus der Tabelle ersichtlich, erst bei $1 \times 10^{-8} H^+$ die dunkelste Rotfärbung, während Salessky diesen Punkt bei $5,4 \times 10^{-5} H^+$ angibt. Bei Alizarin tritt Dunkelrotfärbung erst bei einer Konzentration von $1 \times 10^{-10} H^+$ ein, nach Salessky schon bei $3,6 \times 10^{-5} H^+$; Phenolphthalein zeigt zwischen den Stufen IX und X einen deutlichen Umschlag von Rosa in Rot, nach Salessky wird die vollkommene Rotfärbung schon zwischen VIII und IX erreicht.

Sollten sich die Verschiedenheiten in den Werten nur durch Verschiedenheit der Indikatorpräparate erklären lassen, so erscheint es um so angezeigt, nur mit Vergleichslösungen zu operieren, deren Richtigkeit durch Gaskettenmessung verifiziert werden muss.

Von den schärfsten Indikatoren verlangt man, dass der Umschlag in der Neutralgegend sich über möglichst wenig Stufen erstreckt. Als die empfindlichsten Indikatoren, auch für Titrationszwecke, erweisen sich nach obiger Tabelle Neutralrot, p-Nitrophenol, Alizarin, Alizarinrot, Tropäolin, sulfalizarinsäures Natrium. Auch Cyanin ist ein recht empfindlicher Indikator, nur tritt hier der Farbumschlag in der Neutral-

arbenumschläge.

VII 1×10^{-7} n. H^+	VIII 1×10^{-8} n. H^+	IX 1×10^{-9} n. H^+	X 1×10^{-10} n. H^+	XI 1×10^{-11} n. H^+	XII 1×10^{-12} n. H^+	XIII 1×10^{-13} n. H^+	XIV 1×10^{-14} n. H^+	XV 5×10^{-15} n. H^+
fleischrot	gelbrosa	bräunlichgelb	bräunlichgelb	bräunlichgelb	bräunlichgelb	bräunlichgelb	grün	grün
orange	orange	rosenrot	rosenrot	rosenrot	rosenrot	rosenrot	rosenrot	rosenrot
rosenrot	rotorange	orange Niederschlag	orange	orange	orange	orange	orange	orange
violett	violett	violett	violett	violett	violett	violett	violett	farbloser Niederschlag
orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange
scharlach	scharlach	scharlach	scharlach	scharlach	scharlach	scharlach	scharlach	scharlach
violettrot	violettrot	violettrot	rotviolett	violett	violett	violett	blau, Stich violett	cyanblau
orange	gelb, Stich rosa	rosa	rot	rot	rot	rot	violett Niederschlag	violett Niederschlag
grüngelb	grüngelb	grüngelb	grüngelb	grüngelb	grüngelb	grüngelb	grüngelb	grüngelb
rosa	rosa	rosa	rotviolett	rotviolett	rotviolett	rotviolett	rotviolett	rotviolett
blau, Stich violett	blau	blau	blau	blau	blau	blau	blau	blau
blauviolett	blau	blau	blau	blau	blau	blau	blau	blau
rosa	rot	rot	rot	rot	rot	rot	rot	rot
hellblau	blau	blauviolett	blauviolett	blauviolett	blauviolett	blauviolett	blauviolett	blauviolett
fleischrot	gelbrosa	bräunlichgelb	bräunlichgelb	bräunlichgelb	bräunlichgelb	bräunlichgelb	grün	grün
rosenrot	rotorange	orange Niederschlag	orange	orange	orange	orange	orange	orange
orange	orange	rosenrot	rosenrot	rosenrot	rosenrot	rosenrot	rosenrot	rosenrot
farbloser Niederschlag	farblos	rosa	rot	rot	rot	rot	rot, später farblos	farblos
orange	gelb, Stich rosa	rosa	rot	rot	rot	rot	violett Niederschlag	violett Niederschlag
rosa	rosa	rosa	rotviolett	rotviolett	rotviolett	rotviolett	rotviolett	rotviolett
violettrot	violettrot	violettrot	rotviolett	violett	violett	violett	blau, Stich violett	cyanblau
bräunlich Niederschlag	bräunlich gelb	bräunlich gelb	grünlich gelb	gelbgrün	grün	grün	grün	grün
cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau	blau	violett, später rosa	fleischrot	fleischrot	fleischrot
orange	gelb, Stich rosa	rosa	rot	rot	rot	rot	violett Niederschlag	violett Niederschlag
violettrot	violettrot	violettrot	rotviolett	violett	violett	violett	blau Stich violett	cyanblau
fleischrot	gelbrosa	bräunlichgelb	bräunlichgelb	bräunlichgelb	bräunlichgelb	bräunlichgelb	grün	grün
violett	violett	violett	violett	violett	violett	violett	violett	farbloser Niederschlag
farbloser Niederschlag	farblos	rosa	rot	rot	rot	rot	rot, später farblos	farblos

gegen nicht momentan ein, sondern erfordert einige Zeit. Die bei verschiedenen Indikatoren hervortretende Langsamkeit des Farbumschlages nach erfolgter Flüssigkeitsmischung spricht ausserordentlich für die Richtigkeit der Bernthsenschen Theorie der Indikatoren, nach welcher der Farbumschlag auf molekularer Umlagerung beruht. Ionenreaktionen gehen ja fast immer mit unmessbarer Geschwindigkeit vor sich. Da die Umlagerung der chromophoren Gruppe nach Bernthsens von der Dissoziation abhängig ist, behalten alle aus der Ostwaldschen Theorie gezogenen Schlüsse auch nach Annahme der Bernthsenschen Ergänzung ihre Richtigkeit.

In einer gleichzeitig mit der Salesskyschen erschienenen Arbeit aus dem Nernstschen Institut polemisiert Dr. Bruno Fels gegen die Angabe von Friedenthal, dass bei Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit eine vorhergehende Prüfung auf Anwesenheit schwacher Elektrolyte notwendig sei. Eine kurze Rechnung zeigt die Notwendigkeit einer solchen Prüfung. Versetzt man reinstes Leitfähigkeitswasser, welches nicht durch Spuren von Kohlensäure verunreinigt ist, mit einem H^+ -Gehalt bei 24^0 von 1×10^{-7} mit der von Friedenthal benutzten Menge von p -Nitrophenol, so steigt durch den Indikatorzusatz von 1×10^{-4} g im Liter der H -Ionengehalt im Wasser auf rund $3,5 \times 10^{-6} H^+$.

$$a^2 = \frac{k}{c} = \frac{1,2 \times 10^{-7}}{1 \times 10^{-4}}; a = 3,5 \times 10^{-2}$$

$$a \cdot c = C_{H^+}; C_{H^+} = 3,5 \times 10^{-2} \cdot 1 \times 10^{-4} = 3,5 \times 10^{-6}.$$

Bei einem H -Ionengehalt von 1×10^{-7} in der mit Indikator versetzten Lösung sind 40% des Indikators nach Fels dissociiert, die Lösung gelb gefärbt; bei einem H^+ -Gehalt von $3,5 \times 10^{-6}$ ist die Dissociation sehr gering, die Lösung fast farblos. Setzt man zu einer Mischung von 3 ccm $\frac{n}{10} NaH_2PO_4 + 7$ ccm $\frac{n}{10} Na_2HPO_4$ mit einem H^+ -Gehalt von genau 1×10^{-7} wie bei dem Leitfähigkeitswasser (Szily'sche Stufe IV bis V) dieselbe Indikatormenge, so sind nach Indikatorzusatz etwa 40% des Indikators dissociiert, die Lösung also gelb, das Leitfähigkeitswasser mit vorher demselben H -Ionengehalt fast farblos. Wer also die von Friedenthal als notwendig betonte Prüfung auf Anwesenheit schwacher Elektrolyte vernachlässigt, wird grobe Fehler begehen, welche ganze Zehnerpotenzen des H -Ionengehaltes erreichen, je nach der Grösse der Dissociationskonstante des benutzten Indikators. Die Angabe von Fels ist deshalb konfus, weil Fels die Reaktionsänderung durch Indikatorzusatz selber betont und trotzdem bei der Prüfung der Reaktion einer unbekannten Flüssigkeit eine vorhergehende Orientierung über die Anwesenheit schwacher Elektrolyte nicht für notwendigerachtet. Fels übersah, dass Friedenthal nicht die Reaktion einer Flüssigkeit nach dem Indikatorzusatz, sondern die absolute Reaktion jeder beliebigen Flüssigkeit prüfen wollte, was ohne vorgängige Orientierung über Anwesenheit schwacher Elektrolyte, wie oben gezeigt, nicht angängig ist bei Verwendung der Indikatorenmethode.

Der Versuch von Salessky, einen Umschlagspunkt für die einzelnen Indikatoren zu finden, muss deshalb in gewisser Weise als verfehlt angesehen werden, weil es einen Umschlagspunkt gar nicht gibt, sondern eine Linie der Farbenänderung, welche sich über vier Zehnerpotenzen des H -Ionengehaltes hinziehen kann (z. B. Indikatoren der Lackmusgruppe). Einen Punkt des Farbenumschlages erhält man erst, wenn man festsetzt, dass man die Farbe einer Lösung, in welcher 50% des Indikators dissociiert, resp. (nach Bernthsen richtiger bezeichnet) umgewandelt sind, als Neutralfarbe bezeichnen will. Von diesem Punkt, der von

Salessky nach der von ihm benutzten Methode gar nicht erkannt werden konnte, weichen die Zahlen, welche Salessky angibt, in manchen Fällen um ganze Zehnerpotenzen oder, anders ausgedrückt, um viele tausend Prozent des wahren Wertes ab, während Salessky meist noch die zweite Dezimalstelle des sogen. Umschlagspunktes angibt. Bei Methylviolett findet Salessky seinen Umschlagspunkt (völlige Blaufärbung) bei einem H -Gehalt von $10^{-2,7}$, während selbst eine $\frac{n}{100} HCl$ noch einen Stich violett

enthält. Die Angaben von Fels und Salessky weichen in diesem Punkte um beinahe eine Zehnerpotenz des H -Ionengehaltes voneinander ab, in den meisten Fällen um einige 100% des gemessenen Wertes, weil eben die Indikatoren gar keinen wahren Umschlagspunkt besitzen. Fels gibt für Kongorot an, dass der Umschlag von Rot nach Blau (Rot missfarben) bei $H^+ = 10^{-4,41}$ stattfinden soll, von Blau nach Rot (Blau missfarben) bei $H^+ = 10^{-3,76}$. Die Tabelle der Friedenthalschen Stufen lehrt, dass zwischen 1×10^{-2} bis 1×10^{-5} Kongo eine merkliche Aenderung seines Dissociationsgrades erleidet. Die beiden von Fels angegebenen Umschlagspunkte liegen ganz willkürlich in dieser Linie des Farbenumschlages, während nach der von Friedenthal angegebenen Methode selbst die Zehntelstufen des H^+ -Gehaltes sich noch mit einiger Sicherheit angeben lassen. Die Festsetzung des wahren Umschlagspunktes der Indikatoren, bei welchem 50% der chromophoren Gruppe umgewandelt sind, in absolutem Maasse, wird sich erst dann mit Genauigkeit durchführen lassen, wenn die Dissociationskonstanten der Indikatoren genau bekannt sein werden. Diese Dissociationskonstante lässt sich weder nach dem Verfahren von Dr. Salessky noch nach dem von Dr. Fels bestimmen, wohl aber durch Messung des Hydrolysengrades der Indikatorsalze. — Bisher scheint die Dissociationskonstante der Indikatoren mit Ausnahme des p -Nitrophenols nicht bestimmt worden zu sein.

Zum Schlusse sei mir gestattet, Herrn Privatdozent Dr. Friedenthal, in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt wurde, für sein freundliches Entgegenkommen und vielfache Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen: 19. April.)