

und zwar mit einer bei der Schwierigkeit der Versuche überraschenden Genauigkeit. Diese Gleichung entspricht der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln, wobei die Molekulargröße in den beiden Medien nicht gleich ist, sondern sich wie 2:3 verhält. In der Tat ist das die einfachste Annahme für die Art des zu Grunde liegenden Vorganges. Bei wechselnder Bakterienmenge wird also nur die Menge des einen Lösungsmittels geändert und die Gleichung müsste lauten:

$$\frac{C}{A} = \text{Konst. } B^{2/3}.$$

Eisenberg und Volk haben aber einige in dieser Richtung angestellte Versuche mit einer andern, auf abweichender Ueberlegung beruhenden Gleichung in Einklang gefunden, so dass hier noch Nachprüfung notwendig ist. Will man statt blosser Verteilung eine chemische Bindung zwischen Agglutinin und einem Bestandteile des Zellinhaltes annehmen, so muss jedenfalls der letztere in grossem Ueberschuss vorhanden sein; denn sonst müsste sich in der Massenwirkungsgleichung ein Faktor für den unverbundenen Rest dieses Bestandteils bemerkbar machen, der aber praktisch = 1 gefunden wird. Jedenfalls befinden sich in der Flüssigkeit keine Reaktionsprodukte (dann wären auch die Messungen illusorisch, indem sich bei der Verdünnung Agglutinin zurückbilden müsste). Es geht dies aus einer Versuchsreihe hervor, bei der dasselbe Serum mit immer neuen Bakterien-

mengen angesetzt wurde; die Erschöpfung erfolgte genau nach der berechneten Anzahl von Wiederholungen, ohne dass sich eine Hemmung (durch Anhäufung von Reaktionsprodukten) bemerkbar machte. Die Frage, ob Verteilung oder chemische Bindung, dürfte vielleicht ebenso gegenstandslos sein, wie diejenige, ob Lösung überhaupt ein physikalischer oder chemischer Vorgang ist.

Die Schwankungen in dem Agglutinationswert einerseits, der Konstante andererseits, wie sie bei den Typhussera desselben Pferdes zu verschiedenen Zeiten, bei verschiedenen Individuen oder verschiedenen Tierspezies vorkommen, oder wie sie durch längeres Lagern, Wärme oder gewisse chemische Agentien hervorgerufen werden, beruhen teils nur auf verschiedenen Konzentrationen, teils wahrscheinlich auf nicht sehr tief greifenden Umlagerungen des Agglutinins, die seine Wirkungs- und Bindungsfähigkeit abschwächen. Die künstliche Abschwächung bedarf noch eingehenden Studiums.

Aus $C = \text{Konst. } B^{2/3}$ folgt $\frac{C}{B} = \frac{\text{Konst.}}{\sqrt[3]{B}}$, d. h.

der Absorptionskoeffizient nimmt mit wachsendem B ab. Bei allmählichem Zusatz von Serum werden die ersten Agglutininmengen fast vollständig absorbiert, die weiteren immer weniger, eine Tatsache, die irrtümlicherweise auf die Zusammensetzung des Agglutinins aus einer ganzen Reihe von Stoffen mit immer schwächerer Wirksamkeit zurückgeführt worden war. Fr. Auerbach.

DIE BESTIMMUNG DER REAKTION EINER FLÜSSIGKEIT MIT HILFE VON INDIKATOREN.

Von Dr. Hans Friedenthal in Berlin.



Die physikalische Chemie hat bereits eine stattliche Reihe von Methoden zur Verfügung, um die Reaktion — den H^+ -Ionengehalt einer wässrigen Lösung — quantitativ zu bestimmen. Ich nenne hier nur die Messung der Esterverseifungsgeschwindigkeit, der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker, der Aenderung der Biration von Zuckerarten und vor allem die direkte Messung des H^+ -Ionengehaltes mit Gasketten, sei es mit Platin-, sei es mit Palladiumelektroden. Keine dieser Methoden gestattet, ohne erheblichen Aufwand an Zeit und Apparaten die Reaktion einer Lösung sofort in absolutem Maasse zu bestimmen. Mit Hilfe der Indikatoren gelingt es, den H^+ -Ionengehalt einer Lösung mit recht erheblicher Genauigkeit ohne Gleichgewichtsverschiebung zu bestimmen, wenn wir nicht einen einzelnen Indikator, sondern eine ganze Reihe von Indikatoren zur Verfügung haben und die verschiedene Grösse der Disso-

ciationskonstanten der als Indikatoren benutzten Stoffe, seien diese nun Basen oder Säuren, uns zu nutze machen. In früheren Arbeiten¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, dass die Dissoziationskonstanten der Indikatoren maassgebend sind für die Verwendung dieser Stoffe zur Erkennung der wahren Reaktion (d. h. des H^+ -Ionengehaltes) einer Flüssigkeit, ebenso wie diese Konstante nach der Ostwaldschen Theorie der Indikatoren maassgebend ist für deren Verwendung für Titrationsen. Während der Fertigstellung dieser Arbeit teilte Fraenckel²⁾ einige von Salessky im Nernst'schen Laboratorium angestellte Versuche mit, in welchen der Umschlag von Lackmus und Phenolphthalein durch Gaskettenmessung in absolutem Maasse fest-

1) Engelmanns Archiv 1903, S. 397 und Verh. d. Physikal. Ges. zu Berlin 1902/03, 8. Mai 1903.

2) Eine neue Methode zur Bestimmung der Reaktion des Blutes. Pflügers Archiv 96 (1903), 620.

gelegt wurde. Einigermassen stimmen die von Salessky erhaltenen Zahlen mit denen des Verfassers überein, doch ist leider eine genaue Vergleichung wegen Fehlens einer Angabe über die Indikatorkonzentration nicht möglich. Bei Anwesenheit schwacher Elektrolyte hängt die resultierende Färbung einer Lösung durch Indikatoren von der benutzten Indikatormenge ab, namentlich bei Bestimmung der Reaktion tierischer Flüssigkeiten, in welchen sich extrem schwache Säuren (Kohlensäure und Eiweiss) und Indikator in starkes Alkali teilen. Wie im folgenden noch weiter ausgeführt werden soll, gibt die Methode der Färbung einer Lösung durch Indikatoren nur dann ganz genauen Aufschluss über den absoluten Gehalt an H' -Ionen, wenn wir über die Art der Zusammensetzung der Lösung in Bezug auf Anwesenheit schwacher Elektrolyte bereits im groben orientiert sind.

Die Angabe der Reaktion einer Flüssigkeit in absolutem Maasse vereinfacht sich bedeutend, wenn wir statt Angabe der Konzentration an OH' -Ionen in alkalischen Medien in allen Fällen nur die H' -Ionenkonzentration berücksichtigen. In der gleichen Weise, wie die Physik auf den abwechselnden Gebrauch der Worte Wärme und Kälte verzichten kann und in der absoluten Temperaturskala nur von Wärme gesprochen wird, soll in den folgenden Zeilen ebenfalls unter Reaktion einer Lösung stets nur der H' -Ionengehalt verstanden werden. Für besondere Fälle steht der Angabe der OH' -Ionenkonzentration nichts im Wege, hat doch auch die absolute Temperaturskala den Gebrauch der Celsius-Skala nicht völlig zurückdrängen können.

Bei Verwendung der Indikatoren zur Angabe der Reaktion müssen wir eine lückenlose Serie von genau bekannten Reaktionsstufen herstellen und die Färbung solcher Lösungen von bekanntem H' -Gehalt nach Zusatz genau definierter Indikatormengen kolorimetrisch vergleichen mit der Färbung der zu prüfenden Flüssigkeiten, nach vorangegangener Orientierung über die Anwesenheit schwacher Elektrolyte. Diese Orientierung über die Zusammensetzung der zu prüfenden Flüssigkeit könnte wegfallen, wenn alle Indikatoren, Indikatorsäuren wie Indikatorbasen, als in chemischem Sinne neutrale Salze Verwendung finden könnten, da alsdann die Färbung, unabhängig von der Zusammensetzung der Flüssigkeiten, nur von dem H' -Ionengehalt abhängig wäre.

Die Herstellung einer solchen Stufenreihe von Lösungen von bekanntem H' -Ionengehalt wäre eine leichte Aufgabe, wenn bei den starken Elektrolyten nicht die Unsicherheit der Bestimmung des Dissociationsgrades aus Leitfähigkeitsmessungen oder Gefrierpunktsbestimmungen

hindernd im Wege stände¹⁾, namentlich in starken Lösungen. Im folgenden wurde der aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnene Wert als der richtige angesehen, doch ist eine Korrektur für diese Werte möglich nach Messungen von Gasketten, welche noch nicht zum Abschluss gelangt sind. Nur für die stärksten und schwächsten H' -Lösungen besteht die oben erwähnte Unsicherheit, während die überwiegende Mehrzahl der H' -Stufen einwandfrei hergestellt werden kann.

Die stärkste H' -Lösung, die bekannt ist, ist eine 5,873 n. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,1946. Da Leitfähigkeitsmessungen nach Kohlrausch bei 18° zu 7819×10^{-4} ergaben, so bestimmt sich der Dissociationsgrad α zu $\frac{A_v}{A_\infty} = \frac{133,1}{314 + 62,0} = 0,354$.

Der H' -Ionengehalt berechnet sich (die Richtigkeit dieses Dissociationsgrades vorausgesetzt) zu $\alpha c = 0,354 \times 5,873 = 2,08$ n. H' -Ion. Durch keinen Zusatz gelingt es, den H' -Ionengehalt solcher Lösung zu erhöhen, wie Versuche dem Verf. bewiesen, sondern stets nur zu vermindern, zumal die bestleitende Salzsäure nur eine H' -Ionenkonzentration von 2,01 H' -Ion aufweist. Nur durch Auffindung einer Säure von grösserer Ionisierungstendenz, als selbst die Salpetersäure besitzt, könnte der H' -Gehalt von wässriger Lösung wesentlich über zweifach normal getrieben werden.

Der schwächste H' -Gehalt einer wässrigen Lösung findet sich in einer Kalilauge, die 6,744 n. ist, vom spezifischen Gewicht 1,288. Setzen wir wieder vorläufig $\alpha = \frac{A_v}{A_\infty} = \frac{80,6}{174 + 64,5} = 0,338$, so berechnet sich $C_{OH'}$ nach der Formel

$C_{OH'} = \alpha \times c = 0,338 \times 6,74$ zu 2,28 n. OH' . Natronlauge enthält sehr viel weniger OH' -Ionen als Kalilauge, da in der bestleitenden Natronlauge der OH' -Gehalt nur 1,59 n. OH' beträgt. Ob nicht Rubidium und Caesium die Herstellung noch grösserer OH' -Konzentrationen erlauben als Kalium, müssten erst Versuche entscheiden.

Der H' -Ionengehalt schwankt nach obigen Berechnungen in wässrigen Lösungen von rund 2 n. H' in der stärksten Säure bis rund 5×10^{-15} H' in der stärksten Lauge, und wir wollen 17 Stufen bilden, um mit Hilfe der Indikatoren wie auf einer bequemen Treppe durch das Gebiet aller überhaupt möglichen Reaktionen zu steigen.

1) Ueber diese Unsicherheit siehe R. Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Stuttgart 1903 (Enkes Verlag). Die hierin enthaltene Zusammenstellung der Dissociationskonstanten der extrem schwachen Elektrolyte erleichterte dem Verf. wesentlich die Herstellung der Reaktionsstufen.

Als Stufe A bezeichne ich eine Lösung von 2 n. H^+ -Ion (6,034 n. Salzsäure),
 Als Stufe B bezeichne ich eine Lösung von 1 n. H^+ -Ion 1,35 n. Salzsäure,

Stufe I	$1 \times 10^{-1} H^+$	0,103 n. Salzsäure,
Stufe II	$1 \times 10^{-2} H^+$	0,01007 n. Salzsäure,
Stufe III	$1 \times 10^{-3} H^+$	0,001 n. Salzsäure,
Stufe IV	$1 \times 10^{-4} H^+$	0,0001 n. Salzsäure,
Stufe V	$1 \times 10^{-5} H^+$	0,00001 n. HCl oder 0,0588 n. Borsäure, $k = 1,7 \times 10^{-9}$,
Stufe VI	$1 \times 10^{-6} H^+$	0,000001 n. HCl oder 0,000588 n. Borsäure,
Stufe VII	$1 \times 10^{-7} H^+$ (24 ⁰)	a) reinstes Wasser; b) Lösung von Nichtelektrolyten; c) Lösung starker Elektrolyte, k Säure = k Base; d) Lösung schwacher Elektrolyte, k Säure = k Base; e) starke Base, KOH mit Ueberschuss schwacher Säure; f) starke Säure, HCl mit Ueberschuss schwacher Base; g) schwache Säure und schwache Base von verschiedener Stärke im umgekehrten Verhältnis der Quadratwurzel aus den Dissociationskonstanten; h) starke Säure und starke Base von verschiedener Stärke im umgekehrten Verhältnis der Quadratwurzel aus den Dissociationskonstanten.
Stufe VIII	$1 \times 10^{-8} H^+$	0,000001 n. KOH oder 0,00204 n. Anilin,
Stufe IX	$1 \times 10^{-9} H^+$	0,00001 n. KOH oder 0,204 n. Anilin,
Stufe X	$1 \times 10^{-10} H^+$	0,0001 n. KOH ,
Stufe XI	$1 \times 10^{-11} H^+$	0,001 n. KOH ,
Stufe XII	$1 \times 10^{-12} H^+$	0,0102 n. KOH ,
Stufe XIII	$1 \times 10^{-13} H^+$	0,104 n. KOH ,
Stufe XIV	$1 \times 10^{-14} H^+$	1,38 n. KOH ,
Stufe XV	$5 \times 10^{-15} H^+$	3,8 n. KOH .

Mit Ausnahme der beiden stärksten Säuren und der stärksten Lauge bezeichnet die Zahl der Stufe zugleich die negative Zehnerpotenz, welche die H^+ -Normalität der Lösung angibt.

Um mit obigen Stufen, die aus den oben erörterten Gründen bisher noch nicht für alle möglichen Fälle ausreichen, mit den verschiedenen Indikatoren vergleichbare Färbungen zu erzielen, wurde die Endkonzentration der Indikatoren stets zu genau 1×10^{-4} n. angesetzt. Wo das Molekulargewicht des Indikators nicht bekannt war, wurde ein Molekulargewicht von rund 300, welches der überwiegenden Mehrzahl der Indikatoren zukommt, angenommen. Bei direkt vergleichenden Messungen spielt die absolute Menge des zugesetzten Indikators, wie ersichtlich, keine Rolle, wohl aber bei Angabe der Farbumschläge für bestimmte H^+ -Konzentration.

Die im folgenden beschriebenen Farbumschläge von 14 Indikatoren können nur für die benutzten Indikatorpräparate in der benutzten Menge strenge Gültigkeit haben, während für genauere Messung die Herstellung einer brauchbaren Vergleichsskala unumgängliche Bedingung darstellt. Für starke und schwache Säuren und Basen gestattet die Tabelle innerhalb gewisser Grenzen sofortige Bestimmung des H^+ -Gehaltes durch einfachen Indikatorzusatz; bei Anwesenheit schwacher Elektrolyte neben starken Elektro-

lyten sind andere Vergleichslösungen herzustellen, deren Zusammensetzung weiter unten angegeben wird (vergl. S. 116 u. 117).

Das Wasser, welches zur Herstellung der Normalstufen benutzt wurde, war von Kahlbaum bezogenes, sogen. Leitfähigkeitswasser; obwohl es durch Natronkalk gegen Eindringen von CO_2 beim Abfüllen geschützt war, ist doch zu vermuten, dass es Spuren von CO_2 bei Berührung mit der Luft aufnahm und deshalb spurenweise sauer reagierte. Darauf scheint namentlich der relativ hohe Wert hinzudeuten, den Phenolphthaleïn erfordert, um durch Rötung

Alkaleszenz anzuzeigen. Eine $\frac{n}{10000}$ Lauge

wurde rosa gefärbt, während eine $\frac{n}{10} Na_2HPO_4^-$ Lösung mit einem von Herrn Salm durch Gaskettenmessung bestimmten Wert von etwa $1,3 \cdot 10^{-9} H^+$ die gleiche Färbung zeigt.

Nach folgender Tabelle ist es möglich, die Reaktionsstufe jeder Lösung mittels Indikatorzusatz sofort zu bestimmen, welche nicht starke und schwache Elektrolyte gemischt enthält; durch kolorimetrischen Vergleich gelingt auch die Feststellung der Zehntelstufen meist ohne Schwierigkeit. Eine noch grössere Genauigkeit, welche sich durch ein empfindliches Kolorimeter erreichen lässt, anzustreben, erscheint vorläufig nicht empfehlenswert, solange der H^+ -Gehalt

Tabelle der

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 ⁺
Tropaeolin . . .	rosenrot	orangerot	rotorange	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 . . .	scharlachrot	rosenrot	rosenrot	scharlachrot	orangerot	rotorange	orange	orange
Kongo	blau Niederschlag	blau Niederschlag	blau Niederschlag	blau Niederschlag	blau undurchsichtig	undurchsichtig	scharlachrot	scharlachrot
Lacmoid	rot	rot	rosa	rot, Stich violett	rosa	rosa	blauviolett	violettblau
Lackmus	fleischrosa	fleischfarben	rosa	fleischrot	rosa	rosa	violettrosa	violettrosa
Gallein	orange	gelb	orange	orange	gelb, Stich rosa	gelblichrosa	rosenrot	gelbrot
Rosolsäure	gelb	gelb	gelb	goldgelb	gelb	gelb, Stich rosa	gelb, Stich rosa	bräunlichgelb
p-Nitrophenol . . .	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	hellgrün	grünlichgelb
Alizarinsulf. Natr. .	hellgelb	grünlichgelb	gelb	hellgelb	gelb	gelb	gelb	gelb
Neutralrot	cyanblau	blauviolett	himbeerrot	himbeerrot	himbeerrot	himbeerrot	rosenrot	rosenrot
Tropaeolin	rosenrot	orangerot	rotorange	orangerot	rotorange	rotorange	orange	orange
Phenolphthalein . .	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
α-Naphtolbenzoïn .	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag
	unlöslich	unlöslich	bräunlicher	orange	bräunlicher	bräunlicher	bräunlicher	bräunlicher
Alizarinsulf. Natr. .	hellgelb	grünlichgelb	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag
		gelb	gelb	hellgelb	gelb	gelb	gelb	gelb
Gallein	orange	gelb	orange	orange	gelb, Stich rosa	gelblichrosa	rosenrot	gelbrot
Poirriers Blau . . .	cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau
Methylviolett . . .	goldgelb	zeisiggrün	grünlichblau	blau, Stich violett	violett	violett	violett	violett
Gallein	orange	gelb	orange	orange	gelb, Stich rosa	gelblichrosa	rosenrot	gelbrot

der Vergleichsflüssigkeiten noch mit gewisser Unsicherheit behaftet ist.

Um einen genauen Vergleich der Färbung in den Normalstufen und in den zu prüfenden Lösungen auch ohne komplizierten Apparat zu sichern, wurde die Prüfung der Reaktion in Gläschen mit planem Glasboden von genau gleichem Durchmesser vorgenommen, das Licht von einer weissen Fläche reflektiert, von einem Spiegel durch die Lösungen geworfen und Seitenlicht, wenn nötig, durch Schutzröhren abgeblendet. Die Farbenangabe bezieht sich daher immer auf durchfallendes Licht. Die Menge Flüssigkeit war immer die gleiche, 10 ccm. Von den Indikatorlösungen, die möglichst genau $\frac{1}{100}$ Mol. Indikator¹⁾ im Liter enthielten, wurden genau 0,1 ccm zu den 10 ccm hinzugefügt, so dass der Indikator in der Versuchslösung einer Zehntausendstel Normallösung entsprach.

Statt der oben angegebenen Reaktionsstufen, welche aus schwachen Elektrolyten, wenigstens in der Nähe des Neutralpunktes, hergestellt sind,

wurden ähnliche Versuchsreihen mit Lösungen angestellt, welche für alle 15 Stufen nur starke Elektrolyte nur *HCl* und *KOH* enthielten. Die Resultate der Färbungen waren den mitgeteilten so ähnlich, dass Verf. von einer Wiedergabe der Farben Abstand nehmen zu können glaubt. Immerhin war eine völlige Identität der Färbungen mit starken und schwachen Elektrolyten bei gleichem *H*-Gehalt nicht in allen Fällen zu erzielen und auch nicht zu erwarten.

Man erhält stets korrekte Resultate, wenn man zur Prüfung von Lösungen mit einem *H*-Gehalt kleiner als 1×10^{-7} Indikatorbasen verwendet, dagegen Indikatorsäuren für Lösungen mit einem *H*-Gehalt grösser als 1×10^{-7} .

Neutralrot ist eine Indikatorbase, welche selbst durch Anilin aus ihren Salzen abgeschieden wird und deshalb selbst sehr geringe Abweichung basischer Lösungen vom Neutralpunkt mit Sicherheit erkennen lässt. Für die Erkennung schwach saurer und stark saurer Reaktion stehen uns eine ganze Reihe von Indikatorsäuren zur Verfügung. Die Reihe der bisher geprüften Indikatoren zeigt insofern eine Lücke, als es erwünscht wäre, noch eine ganze Stufenreihe basischer Indikatoren mit zunehmender Grösse

1) Von einigen Indikatoren (Lackmus) ist das Molekulargewicht nicht bekannt, es wurde dann auf 300 geschätzt.

Farbenumschläge.

VII $1 \times 10^{-7} \text{ n. } H^+$	VIII $1 \times 10^{-8} \text{ n. } H^+$	IX $1 \times 10^{-9} \text{ n. } H^+$	X $1 \times 10^{-10} \text{ n. } H^+$	XI $1 \times 10^{-11} \text{ n. } H^+$	XII $1 \times 10^{-12} \text{ n. } H^+$	XIII $1 \times 10^{-13} \text{ n. } H^+$	XIV $1 \times 10^{-14} \text{ n. } H^+$	XV $5 \times 10^{-15} \text{ n. } H^+$
orange rosenrot violett	orange rosenrot violett	rotorange rot violett	scharlach orange violett	seharchlach orange violett	scharlach orange violett	scharlachrot orange violett	scharlachrot orange violett	rosenrot orange farblos Niederschlag orange scharlachrot
orange scharlachrot	orange scharlachrot	orange scharlachrot	orange scharlachrot	orange scharlachrot	orange scharlachrot	orange scharlachrot	orange scharlachrot	orange scharlachrot
violett	blau, Stich violett	blau, Stich violett	blau, kleiner Stich violett	blau	blau	blau	blau	blau
rosaviolett	rotviolett	violettblau	blau, Stich violett	blau	blau	blau	blau	blau
fleischrot	rosenrot	himbeerrot	himbeerrot	violett (?)	violett	veilchen- farben	blau, Stich violett	cyanblau
bräunlich- gelb	rosaorange	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa
fast farblos gelb	gelblichgrün rosa	grünlichgelb rosa	grüngelb rosa	grüngelb violett	grüngelb violett	gelb rotviolett	gelb rotviolett	gelb rotviolett
rosenrot orange farblos	rosenrot orange farblos	rot rotorange farblos	orange scharlach rosa	orange scharlach rot	orange scharlach himbeerrot	orange scharlach himbeerrot	orange scharlach rot, dann farblos	orange rosenrot farblos
Niederschlag bräunlicher Niederschlag gelb	Niederschlag bräunlich- gelb rosa	bräunlich- gelb rosa	bräunlich- gelb rosa	gelbgrün violett	grün violett	grün rotviolett	grün rotviolett	grün rotviolett
fleischrot	rosenrot	himbeerrot	himbeerrot	violett	violett	veilchen- farben	blau, Stich violett	cyanblau
cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau	blau	violett, später rosa	fleischrot	fleischrot	rosa
violett	violett	violett	violett	violett	violett	violett	violett	farblos Niederschlag cyanblau
fleischrot	rosenrot	himbeerrot	himbeerrot	violett	violett	veilchen- farben	blau, Stich violett	

der Dissoziationskonstante kennen zu lernen. Bei Prüfung saurer Lösungen zeigen Indikatoren stets die gleiche Färbung bei gleichem H^+ -Gehalt unabhängig von der Stärke des Elektrolyten, von welchen der H^+ -Gehalt der Lösung erzeugt wird, bei Prüfung alkalischer Lösungen gilt dasselbe von Indikatorbasen. Prüft man dagegen in der Nähe des Neutralpunktes schwach saure Lösungen mit Indikatorbasen oder schwach basische mit Indikatoren, so ist die Färbung durch Salzbildung von der Stärke des salzbildenden Elektrolyten abhängig.

Illustriert wird diese Ueberlegung durch die Differenzen der Färbungen von Lösungen mit gleichem H^+ -Gehalt, nämlich 1×10^{-7} (also neutrale Lösungen), je nach dem Zustande-kommen der Neutralität.

Setzt man zu Leitfähigkeitswasser Indikatorlösungen, so müssen alle Indikatoren die Farbe saurer Lösungen zeigen, da keine Base zur Salzbildung vorhanden ist, während alle Indikatorbasen und Indikatoren die Farbe basischer Lösungen aufweisen. Bei Anwesenheit schwacher Elektrolyte in neutralen Lösungen wird die Färbung das Resultat des Kampfes zwischen Indikator und Elektrolyt darstellen,

wobei es wiederum nicht ganz gleichgültig ist, ob nur schwache oder starke und schwache Elektrolyte gleichzeitig anwesend sind.

Neutrale Lösungen mit einem H^+ -Gehalt bei 24^0 von 1×10^{-7} wurden aus folgenden Elektrolyten hergestellt ¹⁾:

Stufe VII.

- Leitfähigkeitswasser ohne Zusatz.
- $0,01 \text{ n. } HCl$, geschüttelt mit Ueberschuss von Pseudocumidin $k = 1,7 \times 10^{-9}$ ²⁾, nach wochenlangem Stehen vom Ueberschuss abfiltriert.
- $0,01 \text{ n. } KOH$ neutralisiert durch Ueberschuss von Phenol $k = 1,3 \times 10^{-10}$.
- Leitfähigkeitswasser, geschüttelt mit Ueberschuss von Borsäure und Ueberschuss von Anilin. Vom ungelösten abfiltriert.

Die Resultate der Färbungen zeigt die folgende Tabelle.

¹⁾ Es wurde angenommen, dass in H^+ - oder OH^- -reichem Wasser von den schwachen Elektrolyten stets so viel in Lösung geht, dass der Neutralpunkt mit genügender Genauigkeit erreicht wird, unabhängig von der Löslichkeit in neutralem Wasser.

²⁾ Siehe Abegg l. c. S. 37.

Indikator	Stufe a	Stufe b	Stufe c	Stufe d
1. Poirriers Blau . . .	cyanblau	cyanblau	cyanblau	cyanblau
2. α -Naphtholbenzoin . .	bräunlichgelb	braungelb	hellgelblich	braungelb
3. Phenolphthalein . . .	farblos	farblos	farblos, rosa bei Ueberschuss	farblos Niederschlag
4. Tropaeolin 000 . . .	orange	rotorange	rotorange	rotorange
5. Neutralrot	rosenrot	rosenrot	rosenrot	rosenrot
6. Rosolsäure	braungelb	gelb, Stich rosa	rosa	braungelb, Stich rosa
7. <i>p</i> -Nitrophenol	fast farblos	farblos	grünlichgelb	hellgelblich
8. Lackmus	rosaviolett	rosa	blau, Stich violett	rosa, Stich violett
9. Gallein	fleischrot	fleischrot	violettrot	rosenrot
10. Sulfalizarins. Natron	hellgelb	hellgelb	rosenrot	gelb
11. Lacmoid ¹⁾	violett	blauviolett	blau	blau, Stich violett
12. Kongo	scharlachrot	scharlach	scharlach	scharlach
13. Methylorange	orange	orange	orange	orange
14. Methylviolett	violett	violett	violett	violett

1) Schlechtes Präparat.

Die Tabelle zeigt die Verschiedenheit der Färbung von Lösungen mit möglichst gleichem H' -Gehalt auf das deutlichste.

Wenn auch nicht geleugnet werden kann, dass die bisher notwendige Orientierung über die Anwesenheit schwacher Elektrolyte vor der definitiven Reaktionsprüfung mit Indikatoren als ein Nachteil dieser Methode angesehen werden muss, so bietet andererseits das Verhalten einer Lösung gegen Indikatoren umgekehrt ein vorzügliches Hilfsmittel, um uns über deren Zusammensetzung ohne chemische Analyse in den verschiedensten Punkten durch einfachen Indikatorzusatz zu orientieren.

Durch einen einfachen Kunstgriff, den ich meinem ehemaligen Schüler, Herrn von Szily, verdanke, gelingt es, die Schwierigkeiten der Bereitung von Lösungen mit genau definiertem H' -Gehalt in der Nähe des Neutralpunktes zu umgehen und sich Lösungen herzustellen, welche starke und schwache Elektrolyte in ähnlichen Mengenverhältnissen gemischt enthalten, wie die tierischen Flüssigkeiten, für deren Reaktionsbestimmung die Prüfung mit Indikatoren bereits eine grosse Wichtigkeit erlangt hat¹⁾.

Bereitet man sich eine $\frac{n}{10}$ Lösung von NaH_2PO_4 und eine $\frac{n}{10}$ Lösung von Na_2HPO_4 und mischt diese in aufsteigend geordneten Verhältnissen, so kann man sich eine stets leicht reproduzierbare Skala von Reaktionsstufen herstellen, welche von einer schwach sauren Lösung durch den Neutralpunkt zu einer schwach alkalischen Lösung führen.

1) Es gelang mit Hilfe der Indikatoren, festzustellen, dass die Mehrzahl der Körperflüssigkeiten der Menschen und Säugetiere fast absolut neutrale Flüssigkeiten darstellen, während sie früher für stark alkalisch gehalten wurden. Milch, Galle, Darminhalt, Blutserum, Speichel und Sperma sind fast absolut neutral. Vergl. diese Zeitschr. 9, 673 (1903).

Eine $\frac{n}{10}$ Lösung von NaH_2PO_4 reagiert sauer durch Abdissociieren des zweiten H' -Ions der Phosphorsäure, wobei der H' -Gehalt durch gleichzeitige alkalische Hydrolyse von PO_4''' zu HPO_4'' zurückgedrängt wird.

Eine $\frac{n}{10}$ Lösung von Na_2HPO_4 reagiert durch Hydrolyse schwach alkalisch.

Herr von Szily stellte folgende Lösungen her, deren Reaktionen mit verschiedenen Indikatoren in der folgenden Tabelle wiedergegeben sind. Es wurden nur solche Indikatoren gewählt, welche eine Farbenänderung in den zwei Hauptlösungen zeigen, also nur schwache Indikatorsäuren, resp. -basen.

Lösung a: $\frac{n}{10} Na_2HPO_4$.

„ b: $\frac{n}{10} NaH_2PO_4$.

Nach Ausweis der Haupttabelle besitzt Lösung a einen H' -Gehalt von rund $5 \times 10^{-5} H'$, wie die Reaktion auf Methylorange und Kongo beweist. In Uebereinstimmung damit fand Herr Salm in meinem Laboratorium die H' -Konzentration zu $5 \times 4 \cdot 10^{-5} H'$ mit Palladiumelektroden nach Fraenckel gemessen. Die Reaktion der Lösung (b) ergibt sich nach Ausweis der Indikatoren (Neutralrot) zu etwa $1 \times 10^{-9} H'$ bei 24° , die Gaskettenmessungen ergaben ungefähr $1 \times 3 \cdot 10^{-9} H'$. Für die Zwischenstufen sollen die Gaskettenmessungen noch fortgesetzt werden, aus dem Stärkeverhältnis der beiden Lösungen können wir schliessen, dass Lösung V annähernd neutral, $C_{H'} = 1 \times 10^{-7}$, reagieren wird, und tatsächlich reagieren die tierischen Flüssigkeiten mit wenigen Ausnahmen, wie Stufe V. Durch obigen Kunstgriff des Herrn von Szily ist die Bereitung von genau definierten Lösungen, deren Gehalt an H' -Ion das Ergebnis der Massenwirkung zwischen starken

Indikator 0,1 ccm einer 0,01 n. Lösung	Lösung I (10) ccm a (6) b	Lösung II (8) ccm a (2) b	Lösung III (6) ccm a (4) b	Lösung IV (4) ccm a (6) b	Lösung V (2) ccm a (8) a	Lösung VI (10) ccm b (6) a
Lackmus	rosa	rosaviolett	violett	blauviolett	violettblau	blau
Gallein	rosa	violettrot	violettrot	violettrot	violettrot	violettrot
Sulfalazarinsaures Natron	hellgelb	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa
Phenolphthalein	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	rosa
Rosolsäure	bräunlich- gelb	gelb, Stich rosa	gelb, Stich rosa	gelbrosa	rosa	dunkelrosa
p-Nitrophenol	farblos	hellgelblich	hellgelb	hellgelb	gelbgrün	gelbgrün
Kongo	violett	scharlach	scharlach	scharlach	scharlach	scharlach
Neutralrot	himbeerrot	rosenrot	rosenrot	rosenrot	gelblichrot	orange
Tropaeolin	bräunlich- orange	rötlichorange	rötlichorange	rötlichorange	rötlichorange	Niederschlag rosenrot
Lacmoid	violettrosa	violettblau	violettblau	violettblau	blau, Stich violett	blau
Methylorange	rotorange	orange	orange	orange	orange	orange

und schwachen Elektrolyten ist, eine leichte Aufgabe, und es eignen sich die obigen Lösungen ganz besonders gut zur Bestimmung der wahren Reaktion tierischer Flüssigkeiten¹⁾.

Bei den tierischen Flüssigkeiten beruht das Zustandekommen der Neutralität, wie bei Lösung V, auf der Neutralisation von starkem Alkali durch einen Ueberschuss von schwacher Säure.

Eine grosse Reihe von Aufgaben harren auf dem Gebiete der Indikatorenkunde noch der Erledigung. Es kann vorausgesehen werden, dass die Indikatoren in ganz anderer Weise wie bisher geschehen, sowohl für die Bestimmung des H^+ -Gehaltes einer Lösung, wie auch der Bestimmung der Dissociationskonstante schwacher Elektrolyte Verwendung finden werden. Bisher ist allerdings die Dissociationskonstante der Indikatoren selber in den meisten Fällen noch unbekannt. Für p-Nitrophenol fand ich bei Abegg²⁾ die Angabe, dass seine Dissociationskonstante $1,2 \times 10^{-7}$ beträgt. Die Messung der absoluten Reaktion mit Gasketten leidet noch

an dem Uebelstand, dass ein komplizierter Apparat notwendig ist und die Messungen erst nach längerem Durchleiten von Wasserstoff konstante Werte ergeben, auch stimmen die Messungen mit Platin- und Palladiumelektroden nach Fraenckel durchaus nicht immer in ihrem Ergebnis überein, so dass eine ganze Reihe von Messungen notwendig wird. Durch Verwendung hohler, mit Wasserstoff dauernd gefüllter Palladiumelektroden werden sich die Schwierigkeiten der Messung der Reaktion mit Gasketten in kohlenensäurehaltigen Medien voraussichtlich überwinden lassen. Bei Anwesenheit kohlenäurer Salze würde durch Wasserstoffdurchleitung CO_2 entfernt und der H^+ -Gehalt in unkontrollierbarer Weise verändert werden. Frühere, von Höber in kohlenensäurehaltigen Medien ausgeführte Messungen der Reaktion durch Gasketten hatten durch CO_2 -Fortführung Werte sogar von falscher Grössenordnung ergeben. Die Indikatoren erlauben bei Injektion in lebende Tiere die Bestimmung der Reaktion der tierischen Flüssigkeiten, wie Verfasser früher bereits nachwies, ohne jede Schädigung der Lebewesen und ohne jede merkliche Gleichgewichtsverschiebung.

(Eingegangen: 14. Januar.)

1) Die Auswertung der Stufen I bis VI durch Gasketten seitens des Herrn Salm ist noch nicht abgeschlossen.

2) l. c. S. 37 u. 67.

ÜBER DAS GESETZMÄSSIGE IN DEN SPEKTREN DER ELEMENTE.

Auszug aus einem Vortrag, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft zu Breslau am 22. Januar 1904
von Prof. Dr. Runge.

Bei der ersten Betrachtung der Linienspektren der Elemente wundert man sich über die regellose Mannigfaltigkeit der Linienverteilung. Bei näherer Untersuchung findet man indessen, dass die Regellosigkeit nicht so gross ist, wie es zuerst den Anschein hat. Es ist in einer Reihe von Punkten gelungen, das Gesetzmässige herauszufinden und zu zeigen, wie das Spektrum eines Elementes durch seine chemische Stellung bedingt ist und mit den

Spektren der verwandten Elemente zusammenhängt.

Der erste Aufschluss über die gesetzmässige Verteilung der Linien ist uns wie eine göttliche Offenbarung vom Himmel gekommen. Im Jahre 1876 fand W. Huggins, dass das Spektrum von α -Lyrae im Ultraviolett in einer Reihe von Linien ausklingt, die vollkommen regelmässig gelagert sind (Fig. 19). Es zeigte sich, dass sie die Fortsetzung der Reihe von schon