

## Sitzung vom 19. Juli 1913.

Vorsitzender: Prof. Dr. Busz.

### Geschäftlicher Teil.

Beschlußfassung über die vorgeschlagene Statutenänderung.

### Wissenschaftlicher Teil.

1. Herr A. Thiel (Marburg):

#### Über die Löslichkeitsverhältnisse des Nickelsulfids.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> war über Versuche berichtet worden, die der Vortragende, zum Teil gemeinsam mit H. Ohl, angestellt hatte, um Material für eine Erklärung des schon lange bekannten, bisher jedoch noch ungelösten Widerspruches im Verhalten der Sulfide des Nickels und Kobalts zu gewinnen. Es konnte gezeigt werden, daß die Ausscheidung der genannten Sulfide aus ammoniakalischer wie aus saurer Lösung unter geeigneten Versuchsbedingungen mit einer Verzögerung erfolgt, die einen gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Ionenarten erkennen läßt. In dieser Tatsache wurde ein Hinweis darauf gesehen, daß hier wohl eine ausgesprochene Zeitreaktion vorliegt. Es wurde angenommen, daß das Produkt dieser Zeitreaktion eine schwerlösliche Form der Sulfide sei, die sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit auch dann ausscheidet, wenn die Versuchsbedingungen (Armut an Ni<sup>++</sup> und S<sup>''</sup>) den Eintritt der bekannten, raschen, in der analytischen Chemie benutzten Fällungsreaktion der Nickelsalze (mit Alkali- oder Ammonsulfid in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung) nicht mehr gestatten. Dabei wurde von der Ansicht ausgegangen, daß das widerspruchsvolle Verhalten jener Sulfide, die bekanntlich aus einigermaßen stark saurer Lösung nicht ausfallen, dagegen, aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung gefällt, sich in mäßig konzentrierten, nicht oxydierenden starken Mineralsäuren nicht mehr auflösen, darauf beruhe, daß das primär gebildete, leichtlösliche Sulfid sich rasch in eine schwerer lösliche Form umwandelt. Letztere sollte dann auch diejenige Substanz sein, die aus ionenarmen Lösungen der Reagentien mit gesetzmäßiger Verspätung ausgeschieden wird. Die gefundene Zeitreaktion würde danach

1) Diese Sitzungsberichte 1910, 25.

der Bildung der schwerlöslichen Form, sei es aus dem ungespaltenen Anteile des leichtlöslichen Sulfids in ungesättigter Lösung, sei es direkt aus den Ionen, entsprechen. In beiden Fällen müßte dann die schwerlösliche Form zur leichtlöslichen im Verhältnis eines Polymeren stehen.

Nickel- und Kobaltsulfid verhalten sich auch hinsichtlich der Ausscheidungszeitreaktion sehr ähnlich mit dem alleinigen Unterschiede, daß die des letzteren anscheinend erheblich rascher abläuft.

Die bisher in der Literatur diskutierten Möglichkeiten, das Verhalten der beiden Sulfide bei der Fällung und Auflösung zu erklären, sind folgende:

1. Die Sulfide von Nickel und Kobalt sind an sich schwerlöslich. Dann ist die Schwerlöslichkeit der Niederschläge in Säuren selbstverständlich; die Nichtfällbarkeit aus stärker sauren Lösungen beruht auf einer sehr hartnäckigen Übersättigung.
2. Die beiden Sulfide fallen primär in einer leichtlöslichen Form aus und wandeln sich erst nachträglich in eine schwerlösliche Form um.

Zugunsten der ersteren Auffassung kann die Tatsache herangezogen werden, daß auch aus sauren, sogar aus ziemlich stark mineral-sauren Lösungen Sulfidniederschläge durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff gewonnen werden können, namentlich in der Hitze.

Für die zweite Auffassung sprechen die Ergebnisse einiger orientierenden Versuche von W. Herz<sup>1)</sup>, der frischgefälltes Kobaltsulfid und Nickelsulfid zum Teil löslich fand.

Da das bisher vorliegende Material eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Ansichten noch nicht gestattete, wenn auch die früher mitgeteilten Versuche des Vortragenden ebenfalls zugunsten der zweiten Auffassung sprachen, hat der Vortragende neue Versuche in größerem Umfange gemeinsam mit H. Geßner angestellt und zwar zunächst am Nickelsulfid. Im folgenden sollen die hauptsächlichsten Ergebnisse kurz dargestellt werden, während alle Einzelheiten einer späteren ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten bleiben. Die zu beantwortenden Fragen waren folgende:

- a) Existiert wirklich eine leichtlösliche Form des Nickelsulfids?
- b) Wenn ja, wandelt sie sich freiwillig in schwerlösliches Sulfid um und unter welchen Bedingungen?

---

1) Z. f. anorg. Chem. **27**, 390 (1901); **28**, 342 (1901).

- c) Entsteht bei dieser Umwandlung dasselbe Produkt, das man auch aus stärker sauren Lösungen, namentlich in der Hitze, sich allmählich ausscheiden sieht?
- d) Welches ist der Mechanismus der Umwandlungsreaktion, und in welchem Verhältnis stehen mithin die verschiedenen Formen zueinander?

Wir haben vorläufig die ersten drei Fragen zu beantworten gesucht und dabei die folgenden Ergebnisse erhalten:

1. Behandelt man frischgefälltes Nickelsulfid (aus Nickelsalz und primärem Natriumsulfid) unter Rühren an freier Luft mit  $H_2S$ -gesättigten Lösungen starker Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) in verschiedener Konzentration, so löst sich ein Teil des Niederschlages auf, und zwar ist der während 5 Minuten gelöste Anteil bei mäßigen Säurekonzentrationen oberhalb etwa 0,7 n praktisch konstant. Säuren dieser Konzentration scheinen also geeignet zur Trennung des löslichen vom „unlöslichen“ Anteile derartiger Niederschläge. Wir wählten in der Folge stets 2 n-Salzsäure als Trennungsmittel.

2. Der in  $H_2S$ -gesättigter 2 n-HCl gelöste Anteil erreicht bei fortgesetzter Einwirkung des Lösungsmittels einen oberen Grenzwert. Dieser liegt um so höher, je kürzere Zeit das Sulfid nach der Fällung mit der Mutterlauge zusammen der Luft ausgesetzt worden war. Luftzutritt begünstigt also offenbar die Abnahme des Gehalts an löslichem Sulfid, und zwar war diese Abnahme bedeutender, wenn die Mutterlauge Nickelsalz im Überschuß enthielt, als wenn Sulfidüberschuß vorhanden war. Die Temperatur hat zwischen  $0^\circ$  und  $25^\circ$  keinen erkennbaren Einfluß.

Beispiel: Als rund 0,15 g Sulfid unter der sulfidhaltigen Mutterlauge nur 5–10 Sekunden gerührt wurden, lösten sich in der sodann zugefügten Säure 73 % des Niederschlages auf; wurde dagegen 15 Minuten lang gerührt, so sank der lösliche Anteil auf 28 %.

In der Folge wurde mit Rücksicht auf diesen Einfluß des Luftzutritts stets unter Luftabschluß (in einer Stickstoffatmosphäre) gearbeitet. Die so gewonnenen Niederschläge wurden zunächst analysiert, um festzustellen, ob der lösliche Anteil wirklich Sulfid oder nicht vielmehr, wenigstens teilweise, irgendeine andere in Säuren leichtlösliche Nickelverbindung (basisches Salz oder Hydroxyd) ist. Hierbei zeigte sich:

3. Der lösliche Anteil enthält Nickel und Sulfidschwefel im Atomverhältnis 1:1, ist also tatsächlich reines Sulfid.

4. Die Behandlung der Niederschläge mit 2 n-HCl lieferte das unerwartete Ergebnis, daß auch der schwerer lösliche

Rückstand noch nicht einheitlich ist, sondern einen in siedender 2 n-HCl allmählich löslichen und einen darin praktisch unlöslichen Anteil enthält. Bezeichnet man die somit in der Dreizahl vorhandenen Bestandteile der Nickelsulfidniederschläge der Reihe nach (mit fallender Löslichkeit) als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -NiS, so ergibt sich für ihr Verhalten gegenüber 2 n-HCl folgendes Bild:

$\alpha$ -NiS: rasch löslich in kalter,  $H_2S$ -gesättigter 2 n-HCl ohne erkennbare Löslichkeitsgrenze;

$\beta$ -NiS: in kalter,  $H_2S$ -gesättigter Salzsäure beschränkt löslich, nämlich im Mittel zu 0,0033 g auf je 100 ccm Lösungsmittel (niedrigster beobachteter Wert 0,0009 g, höchster 0,0065 g); löst sich langsam in siedender 2 n-HCl ohne erkennbare Löslichkeitsgrenze;

$\gamma$ -NiS: in kalter,  $H_2S$ -gesättigter 2 n-HCl nicht nachweisbar löslich; löst sich in siedender 2 n-HCl beschränkt und zwar im Mittel zu 0,0013 g auf je 100 ccm (beobachtetes Minimum 0,0008 g, Maximum 0,0021 g).

5. Auch  $\beta$ - +  $\gamma$ -NiS und reines  $\gamma$ -NiS zeigen, ebenso wie  $\alpha$ -NiS und Gemische aus allen drei Formen, die Zusammensetzung (Atome) Ni : S = 1 : 1.

6. Umwandlungserscheinungen.

a) Präparate mit viel  $\alpha$ -NiS lassen sich bei Luftabschluß unter reinem Wasser lange Zeit ohne merkliche Abnahme des  $\alpha$ -NiS-Gehaltes aufbewahren. Dagegen erfolgt eine Umwandlung von  $\alpha$ -NiS in  $\beta$ - +  $\gamma$ -NiS auch unter Luftabschluß durch gewisse schwach lösend wirkenden Agentien, wie kalte verdünnte Essigsäure (0,2 normale wandelt in 7 Stunden vollständig um) und kaltes wässeriges Ammoniak (nach 7 Stunden war die Umwandlung sehr deutlich, aber noch unvollständig). Es handelt sich dabei aber nicht etwa um eine relative Anreicherung der schwerer löslichen Anteile infolge einer Entfernung des leichten löslichen; vielmehr nahm die Gesamtmenge des Schwerlöslichen absolut zu. Auch nahm das Lösungsmittel (ausser beim Ammoniak) keine nennenswerten Mengen gelösten Nickelsalzes auf.

b)  $\beta$ -NiS wird in  $\gamma$ -NiS verwandelt durch mehrstündiges Kochen mit 2 n-Essigsäure. Zusatz von Natriumacetat verzögert die Umwandlung etwas.

c) Bei Luftzutritt wandelt sich  $\alpha$ -NiS in Gegenwart von  $H_2S$  nachweislich in  $\beta$ - +  $\gamma$ -NiS um. Ein Präparat mit einem anfänglichen Gehalt an  $\alpha$ -NiS von 79% zeigte nach  $\frac{3}{4}$ stündigem Rühren an der Luft unter gleichzeitiger Sättigung mit  $H_2S$  nur noch 31%  $\alpha$ -NiS.

## 7. Darstellung der verschiedenen NiS-Formen.

Ganz allgemein gilt, daß sich die löslicheren Formen niemals ganz frei von den schwerer löslichen herstellen lassen. Die einzige Form, die ganz rein erhältlich ist, ist also  $\gamma$ -NiS.

$\alpha$ -NiS wird vorwiegend erhalten, wenn verdünnte Lösungen von Alkalisulfid in der Kälte und bei Luftabschluss langsam mit verdünnten Nickelsalzlösungen vermischt werden. Unter diesen Umständen wurden  $\alpha$ -NiS-Gehalte bis zu 85 % beobachtet. Die Präparate lassen sich durch Waschen reinigen, auch mit Alkohol usw. von Wasser befreien, ja durch Erhitzen, selbst Glühen, trocknen, ohne ihren Gehalt an  $\alpha$ -NiS völlig einzubüßen. Allerdings wird aus den getrockneten und erst recht aus den geglühten Präparaten das  $\alpha$ -NiS bedeutend langsamer herausgelöst; auch scheint der Gehalt daran geringer zu sein.

$\beta$ -NiS entsteht vorwiegend, neben wenig  $\gamma$ -NiS, aber  $\alpha$ -NiS-frei, wenn heiße, mit Essigsäure versetzte Nickelacetatlösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, ferner durch Fällung essigsaurer, viel Alkali-tartrat enthaltender Nickelsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff in der Kälte, sowie durch Umwandlung von  $\alpha$ -NiS mit kalter Essigsäure.

$\gamma$ -NiS bleibt als Rückstand, wenn Präparate, die alle drei Formen enthalten, mit 2 n-HCl erschöpfend ausgekocht werden; es entsteht ferner durch Fällung nicht zu stark mineralsaurer Nickelsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff in der Hitze (verspätet), endlich durch Umwandlung von  $\beta$ -(+ $\alpha$ )-NiS durch Kochen mit Essigsäure.

8. Unter den Bedingungen der analytischen Praxis bilden sich zunächst alle drei Formen nebeneinander. Durch zweckmäßige Nachbehandlung kann der Gehalt an  $\alpha$ - bzw.  $\alpha$ -+ $\beta$ -Sulfid beseitigt werden. Auch unter gewissen Bedingungen, unter denen schließlich nur die schwerer löslichen Formen beständig sind, fällt  $\alpha$ -NiS mit aus. Das deutet darauf hin, daß die Bildung der beständigen Formen merklich Zeit braucht (was ja auch aus den früheren Versuchen geschlossen wurde), während die Fällung des  $\alpha$ -NiS unvergleichlich viel schneller erfolgt.

Bei genügender Armut an Ni<sup>++</sup> und S<sup>++</sup> bleibt die Fällung von  $\alpha$ -NiS ganz aus, z. B. bei der Behandlung des Tartratkomplexes mit H<sub>2</sub>S in essigsaurer Lösung oder bei der Einwirkung von H<sub>2</sub>S auf geeignete schwerlösliche Nickelverbindungen, wie z. B. Carbonat oder Hydroxyd.

Diese Beobachtung erklärt die umwandelnde Wirkung der

Luft. Hier wird offenbar primär durch Oxydation Schwefel und Nickelhydroxyd gebildet, welches letztere dann sekundär mit überschüssigem Schwefelwasserstoff  $\beta$ - +  $\gamma$ -NiS liefert.

9.  $\gamma$ -NiS ist mit Bestimmtheit kristallisiert beobachtet worden; ebenso machen manche  $\beta$ -NiS-Präparate nach Farbe und sonstigen Eigenschaften den Eindruck kristallinischer Beschaffenheit. Möglicherweise kommen aber beide Formen auch amorph vor, was die beobachteten zum Teil recht erheblichen Löslichkeitsdifferenzen bei derselben Form erklären könnte.

$\alpha$ -NiS scheint amorph zu sein. Die naheliegende Annahme, daß hier ein Hydrat vorliegt, ist nach dem Verhalten dieser Form bei der Entwässerung und Trocknung nicht aufrecht zu erhalten. Das etwas verschiedene Verhalten von frischem, feuchtem und getrocknetem bzw. geglühtem  $\alpha$ -NiS ist wohl durch Oberflächenverkleinerung (Alterung) zu erklären.

10. Angesichts der außerordentlich großen Löslichkeitsverschiedenheit der drei NiS-Formen ist die Annahme, daß lediglich kapillarmechanische Verschiedenheiten (Alterung, Kornvergrößerung) für die Eigenschaften der drei Modifikationen bestimmend seien, von der Hand zu weisen. Es kann sich wohl nur um Verschiedenheiten chemischer Natur handeln. Die nächstliegende Annahme ist die, daß die Umwandlung des  $\alpha$ -NiS in  $\beta$ - und weiterhin in  $\gamma$ -NiS ein Polymerisationsvorgang ist. Dafür spricht auch die Langsamkeit der Bildung der schwerer löslichen Formen, insbesondere bei ihrer Ausscheidung in  $\alpha$ -NiS-freiem Zustande aus homogenen Lösungen.

Da die direkte Umwandlung der löslicheren und daher instabilen Formen in die schwerer löslichen, stabileren mit Sicherheit nur unter der Einwirkung gewisser Lösungsmittel beobachtet wurde, wobei die Säuren vermutlich noch katalytisch beschleunigen, ist wohl die Annahme begründet, daß die Umwandlung im wesentlichen durch die Lösung hindurch, also auf dem Umwege über die Ionen, erfolgt. Das würde bedeuten, daß sich die Polymeren durch polymolekulare Ionenreaktionen bilden. Doch ist diese Frage noch nicht mit Sicherheit entschieden.

Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktion ist ebenfalls noch nichts Näheres bekannt.

11. Unerklärlich ist vorläufig noch, daß alle Versuche,  $\beta$ - und  $\gamma$ -NiS aus Lösungen zu fällen unter Bedingungen, wie sie bei der Einstellung der so ausgesprochenen Lösungsgleichgewichte schließlich herrschen, fehlgeschlagen sind, auch wenn die Übersättigung durch Keimwirkung verhindert wurde. Daß die Fällungsreaktion unter diesen Umständen möglich, ja not-

wendig ist, geht aus der Einstellung der genannten, auch bei beliebig langer Versuchsdauer sich unverändert erhaltenden Lösungsgleichgewichte ( $\beta$ -NiS in kalter,  $\text{H}_2\text{S}$ -gesättigter,  $\gamma$ -NiS in siedender 2 n-HCl) zweifellos hervor. Vielleicht spielt hier die Grenzfläche fest—flüssig eine noch unbekannte Rolle.

12. Der Widerspruch im Verhalten des Nickelsulfids gegen Säuren ist nur scheinbar. Er hat sich dahin aufgeklärt, daß

- a) frischgefälltes Nickelsulfid in verdünnten Mineralsäuren keineswegs unlöslich, sondern teilweise, oft größtenteils, leichtlöslich ist;
- b) schwerlösliches Nickelsulfid auch aus sauren, ja sogar ziemlich stark mineral-sauren Lösungen, allerdings zum Teil sehr bedeutend verspätet, mit Schwefelwasserstoff ausfällt;
- c) Fällungen der letztgenannten Art identisch sind mit den Rückständen, die bei der Behandlung frischgefällten Nickelsulfids mit Säuren entsprechender Konzentration übrig bleiben.

(Demonstration von Präparaten des  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -NiS und Vorführung ihres spezifischen Verhaltens gegen Säuren.)

Weitere Versuche werden der Beseitigung einiger noch vorhandenen Unklarheiten, der Ergründung des Mechanismus der Umwandlungsreaktion und endlich dem Verhalten des Kobaltsulfids unter analogen Bedingungen gewidmet sein.

## 2. Herr A. Thiel (Marburg):

### Über die Indikatoreigenschaften der Phtaleine und über die Verwendung der Säurestufenmethode zu klinischen Zwecken.

Die wesentlichste Eigenschaft eines Indikators ist neben der Schnelligkeit seines Farbumschlags die Lage seines Umschlagsniveaus bzw. Umschlagsintervalls. Darunter ist diejenige  $\text{H}^+$ -Konzentration zu verstehen, bei der die Verfärbung erkennbar wird, bzw. der  $\text{H}^+$ -Konzentrationsbereich, innerhalb dessen sich die (unter allen Umständen allmähliche) Verfärbung vollzieht. Nächstem ist von größter Wichtigkeit der absolute Umschlagscharakter eines Indikators d. h. die Breite seines Umschlagsintervalls. Ein jäher Umschlag vollzieht sich innerhalb eines engen, ein flacher innerhalb eines weiten  $\text{H}^+$ -Konzentrationsbereiches. Die  $\text{H}^+$ -Konzentration beliebiger wässriger Lösungen bewegt sich innerhalb der Grenzen von etwa 2 n (bestleitende starke Säuren) und etwa  $0,5 \cdot 10^{-14}$  n (bestleitende Alkalilaugen mit einer  $\text{OH}^-$ -Konzentration von rund 2 n). Die Gesamtheit aller Lösungen beliebiger  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Konzentration kann man nach  $[\text{H}^+]$ -Stufen

ordnen, deren jede charakterisiert ist durch die Größenordnung (Zehnerpotenz) ihrer H-Konzentration. Man erhält so die Konzentrationen  $1 (= 10^0)$  n;  $0,1 (= 10^{-1})$  n;  $0,01 (= 10^{-2})$  n usw. bis  $0,000\ 000\ 000\ 000\ 01 (= 10^{-14})$  n H. Der negative Exponent der Zehnerpotenz gilt als Nummer jeder [H<sup>+</sup>]-Stufe. Die Stufe 7 hat demnach eine H-Konzentration von  $10^{-7}$  n H, d. h. sie stellt eine genau neutrale Lösung ( $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  n) dar. Die höheren Stufen (mit den kleineren negativen Exponenten) gehören zum sauren, die niederen (mit den größeren negativen Exponenten) zum alkalischen Gebiet.

Nach der Lage des Umschlagsintervalls bzw. des in diesem aus den Bedürfnissen der Praxis heraus festgelegten engeren Bezirks, des „Umschlagsniveaus“, innerhalb des genannten Systems der [H<sup>+</sup>]-Stufen richtet sich nun die „Empfindlichkeit“ eines Indikators (sc.: gegen Säure, oder besser: gegen H<sup>+</sup>). Wir dürfen daher die Lage des Umschlags in quantitativem Sinne mit der Empfindlichkeit identifizieren. Die Messung der Indikatorenempfindlichkeit wird also ausgeführt durch Feststellung der Lage des Umschlagsintervalls bzw. durch Festlegung des willkürlich gewählten Umschlagsniveaus innerhalb des [H<sup>+</sup>]-Stufen-Systems.

Bestimmt man dabei gleichzeitig die Grenzen des Umschlagsintervalls, so hat man damit auch den Charakter des Indikatorumschlags zahlenmäßig festgelegt durch die Anzahl von [H<sup>+</sup>]-Potenzen, die das Umschlagsintervall umfaßt. Je nach ihrer kleineren und größeren Zahl ist also der Umschlag steiler oder flacher.

Die Empfindlichkeit und der Umschlagscharakter sind nun diejenigen Haupteigenschaften der Indikatoren, die für ihre praktische Verwendbarkeit in der Maßanalyse maßgebend sind. Selbstverständlich, weil im Begriff des Indikators bereits enthalten, ist die genügende Auffälligkeit des Umschlags sowie auch seine genügende Schnelligkeit.

Für das Verhalten der Indikatoren bei der praktischen Ausführung der Maßanalyse ist endlich von grundlegender Wichtigkeit die Gestalt der Titrationskurve in jedem einzelnen Falle ihrer Anwendung. Sie ist der graphische Ausdruck der Abhängigkeit der [H<sup>+</sup>]-Stufe von dem Stande der Titration ([H<sup>+</sup>]-Stufen als Ordinaten, ccm oder Äquivalente Titriermittel als Abszissen).

Durch die Titrationskurve, die Empfindlichkeit und den Umschlagscharakter des Indikators sind die bei irgendeinem Falle der praktischen Titration zu erwartenden Erscheinungen, insbesondere die Genauigkeit der Titration und die Schärfe oder



Unschärfe des Umschlags, eindeutig bestimmt. Wie ich vor einiger Zeit zeigen<sup>1)</sup> konnte, läßt sich auf dieser Grundlage eine rationelle Indikatorenauslese bewerkstelligen. An derselben Stelle wurde auch betont, daß das von der älteren Theorie der Indikatoren geforderte vollständige Zusammenfallen von Ionisation und Farbänderung der Indikatoren nach unseren neueren Anschauungen wohl zufällig erfüllt sein kann, keineswegs aber allgemein vorhanden sein muß. Es ist darum zweckmäßig, den Rückschluß aus der Empfindlichkeit der Indikatoren auf ihre Stärke als Säure oder Base zu unterlassen, solange noch keine sichere Trennung von elektrolytischen und chromotropischen Gleichgewichten durchgeführt ist, und sich vorläufig mit der empirischen Festlegung der Indikatorfarbe als Funktion der  $H^+$ -Konzentration zu begnügen. Der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen Indikatorfarbe und  $[H^+]$ -Stufe findet seinen anschaulichen Ausdruck in dem Verlauf des Umschlages innerhalb des Umschlagsintervalls.

Bezeichnen wir mit  $I_I$  die Form des Indikators, welche die eine Farbe, mit  $I_{II}$  die, welche die andere Farbe trägt, wobei als eine der Farben auch „Weiß“ (Farblos) gerechnet werden kann, so würde der Bruchteil der Indikatorsubstanz, der sich im  $I_{II}$ -Zustande befindet, von der  $[H^+]$ -Stufe gesetzmäßig abhängen. Wir können dies mathematisch durch die Gleichung ausdrücken:

$$\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} \text{ oder } \% I_{II} \left( = 100 \cdot \frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} \right) = f([H^+]),$$

d. h.: der „heterochrome“ Anteil der Gesamt-Indikatormenge ist eine  $[H^+]$ -Funktion.

Wenn also z. B. festgestellt worden ist, daß in stärker alkalischen Phenolphthaleinlösungen die Beziehung besteht:

$$\frac{\text{Phen. rot}}{\text{Phen. weiß}} = \frac{0,01}{[OH^-]},$$

so läßt sich daraus der Bruch

$$\frac{\text{Phen. rot}}{\text{Phen. gesamt}} = \frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} = f([H^+]) = \frac{0,01}{1 + \frac{0,01}{[OH^-]}} = \frac{10^{12} \cdot [H^+]}{1 + 10^{12} \cdot [H^+]}$$

ableiten. Wie man sieht, kann der umgewandelte Anteil des Indikators gelegentlich eine ziemlich komplizierte  $[H^+]$ -Funktion sein.

1) Verhandlungen der Naturforscherversammlung zu Münster (1912), Teil II 1, S. 125. Ausführlich in den Sitzungsberichten der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg, 1912, S. 91.

In besonders anschaulicher Weise, nämlich graphisch, kann man die Abhängigkeit des Farbzustandes des Indikators von der  $[H^{\cdot}]$ -Stufe darstellen, indem man die Werte des Bruches  $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$  als Ordinaten, die negativen Logarithmen der  $H^{\cdot}$ -Konzentrationen als Abszissen in ein Koordinatensystem einträgt. In der Gestalt der so erhaltenen Kurve prägt sich der Charakter des Indikatorumschlages aus. Diese Kurve möge daher die „charakteristische Kurve“ oder kurz die „Charakteristik“ des Indikators genannt werden.

Für den Fall, daß entsprechend der älteren Indikatorentheorie Ionisation und Farbänderung bei einem Indikator (zufällig) genau zusammenfallen, ist immer die gleiche Form und Länge der Charakteristik zu erwarten, ganz gleichgültig, wie stark der betreffende Indikator als Säure oder als Base ist. Seine Stärke und damit seine Empfindlichkeit kann nur Einfluß auf die Lage des Umschlagsintervalls haben. Diese theoretische Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetz ist leicht einzusehen. Nehmen wir an, daß die Ionen einer Indikatorsäure sich nur von der Form  $I_{II}$  ableiten, die ungespaltene Säure nur von der Form  $I_I$ , so verlangt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [I_{II}]}{[I_I]} = K.$$

Eine einfache Umformung der Gleichung liefert die weitere Beziehung:

$$\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} = \frac{\frac{K}{[H^{\cdot}]}}{1 + \frac{K}{[H^{\cdot}]}}.$$

Die Werte dieses Quotienten, für verschiedene  $K$ - und  $[H^{\cdot}]$ -Werte berechnet, finden sich in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Wir sehen, daß, wenn wir als Umschlagsintervall die jedesmal zu einer Umwandlung des Indikators von 1 bis 99%  $I_{II}$  gehörige  $[H^{\cdot}]$ -Stufen-Differenz bezeichnen, in allen Fällen die Breite dieses Intervalls vier Stufenzwischenräume umfaßt (bei  $K = 1$  läßt sich das Umschlagsintervall nur teilweise realisieren). Für Indikatorbasen gelten völlig analoge Überlegungen. Die Folgerung, daß für Gleichheit von  $[H^{\cdot}]$  und  $K$  der Quotient  $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} = 0,5$  sein muß, ist übrigens schon zu Messungen der Affinitätskonstanten von Indikatoren benutzt<sup>1)</sup> worden.

1) E. Salm, Z. f. physik. Chem. 57, 471 (1906).

Tabelle 1.

Zusammenhang zwischen Charakteristik und  
Affinitätskonstante von Indikatoren.  
(Indikatorsäuren.)

-log [H <sup>+</sup> ]	Affinitätskonstante K =				
	1	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-12</sup>
	Werte des Quotienten $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$				
0	0,50	0,001	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-12</sup>
1	0,90	0,01	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-11</sup>
2	0,99	0,09	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-10</sup>
3	0,999	0,50	0,001	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-9</sup>
4	ca. 1	0,90	0,01	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-8</sup>
5	"	0,99	0,09	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-7</sup>
6	"	0,999	0,50	0,001	10 <sup>-6</sup>
7	"	ca. 1	0,90	0,01	10 <sup>-5</sup>
8	"	"	0,99	0,09	10 <sup>-4</sup>
9	"	"	0,999	0,50	0,001
10	"	"	ca. 1	0,90	0,01
11	"	"	"	0,99	0,09
12	"	"	"	0,999	0,50
13	"	"	"	ca. 1	0,90
14	"	"	"	"	0,99

Eine andere Frage ist freilich, ob sich der Verlauf der Charakteristik auch bei subjektiver Beobachtung der Farbveränderung in allen Fällen als gleichartig herausstellen muß. Das ist keineswegs notwendig, weil hier physiologische Verhältnisse sehr wesentlich mitsprechen.

Nun spricht aber die Erfahrung verschiedentlich gegen die Anwendbarkeit dieser Konsequenz aus dem Massenwirkungsgesetze. Die unter Ausschaltung der subjektiven Farbtonbeurteilung ausgeführten kolorimetrischen Affinitätsmessungen an Indikatoren haben zum Teil Werte ergeben, die von den auf andere Weise erhaltenen stark abweichen, und auch der Augenschein lehrt, daß die verlangte Gleichartigkeit der Charakteristik bei verschiedenen Indikatoren, insbesondere gleiche Länge, nicht vorhanden ist. Wenn man hierüber urteilen will, muß man sich freilich auf binäre Elektrolyte von Indikatorcharakter beschränken und darf unter ternären höchstens solche vergleichen, die sich konstitutiv sehr nahestehen. Dann ist allerdings das Material noch sehr dürftig.

In manchen Fällen spielt sicher der kompliziertere Elektrolytcharakter der untersuchten Indikatoren eine Rolle, und in

anderen sind wieder „Salzfehler“ und kolloidchemische Beeinflussungen in Rechnung zu stellen.

Soweit sich aber die Sachlage bisher übersehen läßt, kann man von einem exakten Zusammenfallen von elektrolytischem und chromotropischem Gleichgewicht kaum irgendwo sprechen. So ist es denn auch nicht überraschend, wenn Schlüsse, die unter Anwendung der älteren Indikatorentheorie auf die Abhängigkeit der Indikatoreigenschaften von der chemischen Natur selbst innerhalb gewisser Stoffklassen gezogen werden, durch die Erfahrung widerlegt werden.

E. Rupp<sup>1)</sup> hatte erwartet, in halogenierten Phenolphthaleinabkömmlingen Indikatorsubstanzen zu finden, die vor der Muttersubstanz gewisse Vorzüge besäßen, insbesondere den, daß ihr Umschlagspunkt näher am Neutralpunkte oder sogar schon im sauren Gebiete läge. Diese Annahme mußte vom Standpunkte der älteren Indikatorentheorie aus auch verständlich erscheinen. Doch hat sich die genannte Erwartung nicht erfüllt. Eine Erklärung für diesen Mißerfolg soll im folgenden auf Grund eigener Beobachtungen versucht werden. Vorweg sei schon bemerkt, daß es eben für die Frage der Wertung einer im übrigen geeigneten Substanz als Indikator nicht nur auf ihre Stärke als Elektrolyt ankommt, sondern sehr wesentlich auch darauf, ob ihre Stärke wirklich im engsten Zusammenhange mit dem Chromotropiegleichgewicht steht. Wenn das nicht der Fall ist — maßgebend ist dafür die Lokalisation der elektroaffinen und chromotropischen Wirkungen —, kann eine durch Substitution z. B. stärker sauer gewordene Substanz durch eben diesen Einfluß wesentliche Indikatoreigenschaften in gewissem Umfange eingebüßt haben. Gerade solche Fälle sind höchst lehrreiche Beispiele für die Notwendigkeit, elektrolytisches und chromotropisches Gleichgewicht auseinander zu halten.

#### Die Indikatoreigenschaften der Phthaleine.

Zu den wichtigsten Indikatoren zählt bekanntlich das Phenolphthalein. Sein Anwendungsbereich ergibt sich aus seiner Empfindlichkeit: Umschlagsniveau bei etwa  $10^{-8}$  n H<sup>+</sup>; Umschlagscharakter: ziemlich steil.

Um ein anschauliches Bild von der Empfindlichkeit und dem Umschlagscharakter eines Indikators zu erhalten, versetzt man gleiche Mengen von Lösungen<sup>2)</sup>, die bestimmte [H<sup>+</sup>]-

1) Arch. d. Pharm. 249, 56 (1911).

2) Über die Bereitung geeigneter Lösungen siehe Näheres weiter unten bei der Erörterung über die praktische Anwendung der Säurestufenmethode.

Stufen in genügend enger Reihenfolge darstellen (es genügen die ganzen und halben  $[H^+]$ -Potenzen), mit der gleichen Menge des zu untersuchenden Indikators, und zwar in Gefäßen derselben Form und Größe. Die in der Durchsicht gegen einen weißen Hintergrund zu beobachtenden Färbungen geben dann gewissermaßen eine koloriskopische Darstellung von Empfindlichkeit und Charakteristik.

Eine Zusammenstellung der als zweckmäßig erprobten Mengenverhältnisse von Substanzen aus der Phtaleingruppe und einiger anderen wichtigen Indikatoren sowie der zu verwendenden Standardlösungen folgt am Ende dieses Abschnitts.

Das Phenolphthalein im besonderen zeigt nun folgendes Verhalten:

Etwa bei Stufe 8 tritt, wenn 1 mg des Indikators in 20 ccm Lösung enthalten ist, eine eben erkennbare Rosafärbung auf. Der Eintritt dieser ersten Verfärbung verschiebt sich, wie leicht einzusehen, ein wenig nach oben (nach der Seite der höheren  $[H^+]$ -Stufen), wenn die Konzentration des Indikators größer, ein wenig nach unten (nach der Seite der niederen  $[H^+]$ -Stufen), wenn sie kleiner gewählt wird. Der Umschlag vollzieht sich dann weiterhin noch bis etwa zur Stufe 10—11, soweit man dies nach der Schätzung des Farbtons mit bloßem Auge beurteilen kann. Die Farbintensität nähert sich, wie sich durch kolorimetrische Bestimmungen feststellen läßt, einer oberen Grenze, die bei etwa  $10^{-11}$  n  $H^+$  zu suchen ist. Unter der (vorläufigen) Annahme, daß im Farbmaximum alles Phenolphthalein sich in der farbigen, chinoiden Form befindet, kann man dann aus dem Ergebnis der kolorimetrischen Messungen abseits vom

Maximum den Wert des Quotienten  $\frac{\text{Rot}}{\text{Weiß} + \text{Rot}}$  (oder allgemein  $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$ ) berechnen.

Eine Zusammenstellung dieser Werte sowie der zugehörigen Säurestufen gibt die Tabelle 2. (S. 34.)

Der erste Teil der Tabelle enthält die aus der jüngsten Zeit herrührenden Ergebnisse der Messungen von L. Rosenstein<sup>1)</sup>. Diese Werte sind unter Berücksichtigung des „Salzfehlers“ mit vortrefflichem Erfolge zur Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse in den betreffenden Lösungen (siehe weiter unten) benutzt worden und dürfen als zuverlässig gelten.

Im zweiten Teil der Tabelle sind die Resultate der

1) J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1117 (1912).

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Farbstärke beim Phenolphthalein von der  $[H^{\cdot}]$ -Stufe.

Nr.	$[H^{\cdot}] \times 10^{10}$ n	Stufe	Bruchteil rot $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$
1	10,9	8,96	0,10
2	8,82	9,06	0,16
3	8,06	9,09	0,18
4	6,70	9,17	0,22
5	4,65	9,33	0,31
6	4,41	9,36	0,32
7	3,42	9,47	0,41
8	2,95	9,53	0,43
9	2,26	9,65	0,51
10	1,13	9,95	0,70

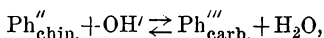
Nr.	$[OH^{\cdot}]$ n	Stufe	Bruchteil rot $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} = \alpha$	$\frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot [OH^{\cdot}] = k$	Mittelwert von k
11	0,0135	12,13	0,42	0,0097	} 0,010
12	0,0180	12,26	0,37	0,0106	
13	0,0225	12,35	0,31	0,0099	
14	0,0300	12,48	0,25	0,0101	
15	0,0427	12,63	0,20	0,0104	
16	0,0640	12,81	0,13	0,0097	
17	0,0810	12,91	0,089	0,0079	
18	0,101	13,00	0,071	0,0077	
19	0,142	13,15	0,047	0,0070	

Messungen von P. A. Kober und J. Th. Marshall<sup>1)</sup> vereinigt. Man sieht deutlich, wie bei stärkerem Fallen der Säurestufe (in stärker alkalischen Lösungen) die Farbstärke des Phenolphthaleins wieder sinkt, und zwar nahezu ebenso rasch, wie sie vom Beginn der sichtbaren Färbung an zunächst gestiegen war. Es handelt sich hier um die bekannte Erscheinung der Entfärbung durch größere Alkaliüberschüsse, eine Reaktion, die sich langsam abspielt und schon deswegen für das Verhalten des Phenolphthaleins beim praktischen Gebrauche als Indikator nicht in Frage kommt, ganz abgesehen davon, daß die Säurestufen, bei denen das Ablassen einen merklichen Umfang

1) J. Amer. Chem. Soc. 33, 59 (1911).

annimmt, vom eigentlichen Indikator-Umschlagsniveau des Phenolphtaleins weit entfernt liegen. Gleichwohl ist diese Reaktion, die in der Umwandlung der chinoiden Form des Phenolphtaleins in die (gleich der laktoiden) farblose Carbinolcarbonsäure-Form beruht, von großer Bedeutung für die Indikatoreigenschaften des Phenolphtaleins und anderer Mitglieder der Phtaleingruppe, wie weiter unter gezeigt werden wird.

Die genannten Autoren konnten nachweisen, daß die Zeitreaktion des Farbrückgangs des Phenolphtaleins zu einem ausgesprochenen Gleichgewichtszustand führt, und daß entsprechend dem Reaktionsschema



wobei  $\text{Ph}_{\text{chin.}}''$  das rote, chinoiden, sekundäre Anion,  $\text{Ph}_{\text{carb.}}'''$  das farblose, tertiäre Anion der Carbinolcarbonsäure darstellen soll, die Gleichgewichtsbeziehung erfüllt ist

$$\frac{[\text{Ph}_{\text{chin.}}''] \cdot [\text{OH}']}{[\text{Ph}_{\text{carb.}}''']} = k.$$

Bezeichnen wir den Quotienten  $\frac{I_{\text{II}}}{I_{\text{I}} + I_{\text{II}}}$  (beim Phenolphtalein  $= \frac{\text{Rot}}{\text{Rot} + \text{Weiß}} = \frac{\text{Chinoid}}{\text{Gesamt}}$ ) mit  $\alpha$ , so wird der Bruch  $\frac{[\text{Ph}_{\text{chin.}}'']}{[\text{Ph}_{\text{carb.}}''']} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$ , und es muß also das Produkt  $\frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot [\text{OH}']$  eine Konstante sein.

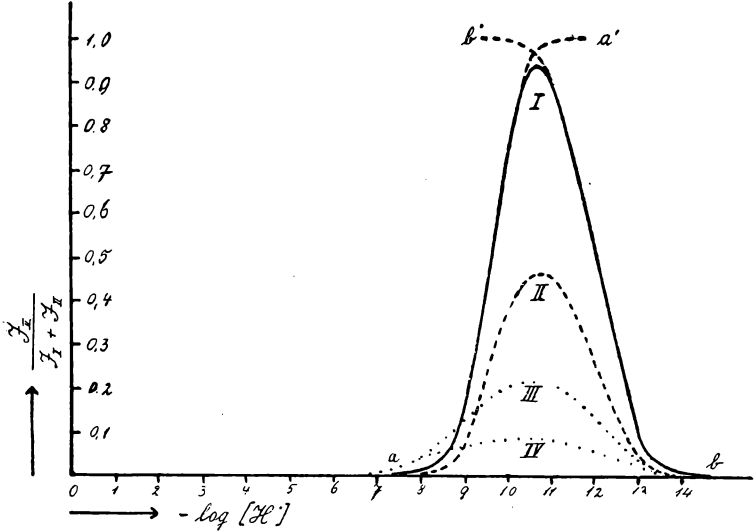
Die Spalte 5 des zweiten Teils von Tabelle 2 zeigt, daß dies im Konzentrationsintervall von 0,0135 bis 0,0640 n  $\text{OH}'$  (Nr. 11 bis 16) tatsächlich zutrifft. Der Mittelwert der Konstante  $k$  ist 0,010. Bei noch stärker alkalischer Reaktion sinkt der Wert von  $k$  allerdings langsam, wofür sich vorläufig keine bestimmte Erklärung geben läßt.

Unter der Annahme nun, daß  $k$  in höheren  $[\text{H}']$ -Stufen denselben Wert beibehält, wie zwischen den Stufen 12,13 und 12,81, kann man den Quotienten  $\frac{I_{\text{II}}}{I_{\text{I}} + I_{\text{II}}}$  auch für noch schwächer alkalische Lösungen berechnen und damit den Anschluß an das nach unten zu extrapolatorisch zu behandelnde eigentliche Umschlagsintervall des Phenolphtaleins gewinnen.

Stellt man die Ergebnisse solcher Rechnungen und Überlegungen graphisch dar, so erhält man die in der folgenden Figur 1 (S. 36) wiedergegebene Kurve I als Charakteristik des Phenolphtaleins.

Der linke Teil, die eigentliche Umschlagskurve ( $aa'$ ), würde sich, wenn nicht Entfärbung durch Bildung der Carbinolform

einträte, oben schließlich asymptotisch dem Werte 1 für  $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$  nähern; das ist durch den gestrichelten Kurvenast (bei a') angedeutet. Andererseits würde die Entfärbungskurve (rechter Teil von I, bb') nach links hin einen ganz analogen Verlauf bei b' nehmen müssen, wenn man dann nicht ins Umschlagsintervall des Phenolphthaleins käme. Die Wirkung der beiden verschiedenen Gleichgewichte muß sich superponieren, und zwar im Sinne einer gewissen Farbschwächung über den jedem einzelnen Gleich-



Figur 1. Charakteristik des Phenolphthaleins und einiger Derivate.

gewichte entsprechenden Betrag hinaus. Den Wert 1 dürfte also der Quotient  $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$  nirgends praktisch ganz erreichen (theoretisch könnte er es sowieso nicht); der Gipfel der Charakteristik wird deshalb einen Ordinatenwert vom Betrage  $< 1$  haben müssen. Auf Grund dieser Überlegungen ist die Gestalt der Kurve I, soweit Anfangs- und Endstücke sowie die Gipfelpartie in Frage kommen, schätzungsweise entworfen worden, während die Mittelstücke der Seitenteile den genannten tatsächlichen Messungsergebnissen entsprechen.

Nun muß es aber noch fraglich erscheinen, ob die Annahme, daß die beobachtete maximale Farbtintensität wirklich einer vollständigen Umwandlung des Phenolphthaleins in die Chinon-

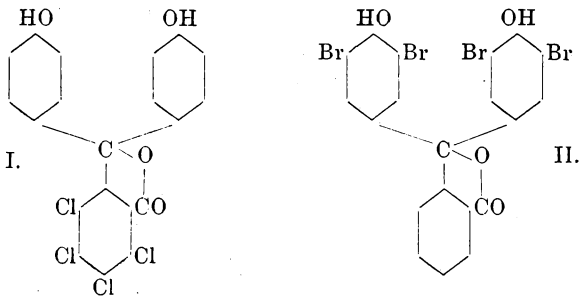


form entspricht, überhaupt zutrifft. Eine gewisse, wenn auch wohl nur gering zu veranschlagende Senkung des Gipfels der Charakteristik ergab sich ja schon mit Rücksicht auf die Superposition der beiden chromotropischen Gleichgewichte als erforderlich. Trifftige Gründe, die weiter unten Erwähnung finden sollen, sprechen dafür, daß wenigstens bei solchen Phtaleinen, die, wie ja auch das Phenolphtalein, auf größere Alkaliüberschüsse mit partieller Entfärbung reagieren, auch im Umschlagsintervall zur Maximalfarbstärke keine 100%ige Umwandlung in die Chinonform gehört. Wenden wir diese Folgerung auf unsere Charakteristik an, so müßten wir die ganze Kurve in einem tieferen Niveau verlaufen lassen, indem wir alle Ordinatenwerte in bestimmtem Maßstabe verkleinern. Die Kurve II ist mit (willkürlich) überall auf  $\frac{1}{2}$  verkleinerten Ordinaten gezeichnet. Welches nun die wahre Lage der Charakteristik ist, ob sie zwischen I und II oder sogar noch unterhalb der letzten Kurve liegt, darüber läßt sich zurzeit nichts aussagen, da es uns vorläufig an einer Methode fehlt, um den Farbwert zu ermitteln, der einer quantitativen Umwandlung in die chinoide Form entspricht.

Sehr interessant und wichtig ist im Hinblick auf diese Verhältnisse die Charakteristik von substituierten Phenolphtaleinen, wie sie sich koloriskopisch aus den Farberscheinungen in der Stufenleiter der H-Konzentrationen dem Auge darbietet. Eigentliche Messungen stehen noch aus, sollen jedoch sobald als möglich vorgenommen werden. Die als zweckmäßig ausprobierten Mengenverhältnisse sind einer weiter unten folgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

Wir betrachten zunächst halogeniertes Phenolphtalein. Die Derivate verhalten sich völlig verschieden, je nachdem, ob sie im Phtalkern oder in den beiden Phenolkernen substituiert sind. Es ist zweckmäßig, diese beiden Typen von Verbindungen auch durch die Nomenklatur zu unterscheiden. Es sollen daher die Stoffe der ersten Gruppe (Substitution im Phtalkern) als Phenolhalogenphtaleine, die der zweiten (Substitution in den Phenolkernen) als Halogenphenolphtaleine bezeichnet werden, um jede Verwechslung auszuschließen. Analog wäre dann mit beliebigen anderen Derivaten zu verfahren.

Dem Phenoltetrachlorphtalein würde also die Konstitution der Formel I, dem Tetrabromphenolphtalein diejenige der Formel II zukommen.



Untersucht wurden Tetrabromphenolphthalein, Tetrajodphenolphthalein und Phenoltetrachlorphthalein. Die ersteren beiden wurden nach den Angaben von A. Baeyer<sup>1)</sup> bzw. von A. Classen und W. Löb<sup>2)</sup> dargestellt, das letztgenannte nach der Methode von W. F. Boos<sup>3)</sup> erhalten.

Die von E. Rupp erwartete Wirkung der Halogensubstitution im Sinne einer Verstärkung des Säurecharakters und einer Hand in Hand damit gehenden Verschiebung der Empfindlichkeit ist beim Tetrabrom- und beim Tetrajodderivat in der Tat zu erkennen: das Umschlagsniveau rückt etwas nach oben, d. h. der Übergang farblos → farbig wird schon bei einer um etwa eine halbe Säurestufe höheren H<sup>+</sup>-Konzentration merklich. Eine so bedeutende Verlegung des Umschlagsniveaus, wie zur Verwendung eines derartigen Phthaleins anstelle der viel weniger empfindlichen Indikatoren Azolithmin, Methylrot oder gar Methylorange notwendig wäre, ist von einer solchen Substitution freilich überhaupt nicht zu erwarten. Es ist darum verständlich, daß die Ergebnisse der in dieser Erwartung angestellten Versuche von Rupp enttäuschen mußten. Insbesondere fand dieser Autor — und die Färbungsversuche mit den entsprechenden Säurestufen bestätigten das vollkommen —, daß die Halogenphenolphthaleine einen eigenartig unscharfen, verwaschenen Umschlag zeigen, und zwar das Tetrabromderivat in noch höherem Grade als die Tetrajodverbindung.

Vor allem aber fällt bei der Betrachtung der Färbungsverhältnisse sofort in die Augen die außerordentlich kleine Farbintensität, die beide Substanzen, namentlich die Bromverbindung, im Vergleich mit dem Phenolphthalein maximal ent-

1) Annalen **202**, 77 (1880).

2) Berichte **28**, 1603 (1895).

3) Dissertation Heidelberg, 1896; s. auch W. R. Orndorff und J. A. Black, Am. Chem. J. **41**, 349 (1909).

wickeln. So wird eine Lösung von geeigneter Stufe, die mit Phenolphthalein tiefrot gefärbt ist, vom Bromderivat in äquivalenter Konzentration kaum wahrnehmbar, vom Jodderivat nur eben merklich gefärbt. Hand in Hand damit geht eine starke Erhöhung der Empfindlichkeit gegen die entfärbende Wirkung größerer Alkaliüberschüsse. Entwirft man auf Grund des Augenscheins, einfach nach der Stufenfolge der Farbintensitäten, schätzungsweise die Charakteristik, so wird man für die Jodverbindung etwa die punktierte Kurve III, für die Bromverbindung die Kurve IV zeichnen können. Dabei ist, wie man sieht, angenommen, daß auch im Färbungsmaximum nur ein relativ kleiner Bruchteil des Indikators in der farbigen, chinoiden Form vorhanden ist. Zu dieser Annahme führt im Falle der genannten Halogenderivate die Überlegung, daß die Halogenierung an sich keinesfalls eine so außerordentliche Schwächung des Farbcharakters bewirken kann, wie man hier annehmen müßte, wenn im Färbungsmaximum alles Phtalein chinoid wäre.

Eine solche Farbschwächung ist auch um so unwahrscheinlicher, als die Substitution im Phtalkern keine Schwächung, sondern im Gegenteil eine sehr bedeutende Stärkung der Farbintensität bewirkt. So ist das Phenoltetrachlorphtalein viel intensiver farbig, als das Phenolphthalein, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man zwei Proben der gleichen Säurestufe mit äquivalenten Konzentrationen an beiden Substanzen anfärbt. Es spielt hier für die Beurteilung der Farbintensität kaum eine Rolle, daß das Tetrachlorderivat an Stelle der erdbeer- bis himbeerroten Färbung der Phenolphthaleinlösung einen mehr kirschroten Farbton zeigt. Dabei ist die Empfindlichkeit praktisch die gleiche wie beim Phenolphthalein (Umschlagsniveau etwa bei Stufe 8); dagegen ist der Umschlagscharakter entschieden steiler: man hat den Eindruck, daß hier eine Charakteristik von der Form  $aa'$  realisiert ist. Die kolorimetrische Untersuchung soll darüber noch zahlenmäßige Auskunft geben.

Ferner fällt noch besonders auf die (dem Augenschein nach) vollständige Unempfindlichkeit gegen noch so große Alkaliüberschüsse; die Charakteristik muß demnach tatsächlich die allgemeine Form  $aa'$  haben.

Da somit offenbar ein innerer Zusammenhang zwischen der Empfindlichkeit gegen die entfärbende Wirkung höherer  $\text{OH}'$ -Konzentrationen und der mangelhaften Schärfe (Verwaschenheit) des Umschlags oder, graphisch ausgedrückt, der Flachheit der Charakteristik besteht, liegt es nahe, die größere oder geringere Steilheit der Charakteristik als Folge der geringeren oder größeren Empfindlichkeit gegen Alkaliüberschüsse zu

deuten. In der Tat könnte ja eine Überempfindlichkeit gegen Alkaliüberschüsse, die sich in einem mit geringer Neigung schräg aufwärts ins Gebiet höherer Säurestufen verlaufenden  $hb'$ -Aste der betreffenden Charakteristik verraten würde, durch Superposition die Farbintensität im Umschlagsniveau in dem erforderlichen Maße herabdrücken. Doch ist eine solche Annahme nicht sehr wahrscheinlich. Es müßte dann nämlich das Sinken der Farbintensität von höheren Anfangswerten auf den Gleichgewichtswert allmählich erfolgen; denn auch bei den genannten alkaliempfindlichen Halogenderivaten verläuft die Entfärbung mit  $OH'$  allmählich, wenn auch zum Teil erheblich rascher als beim Phenolphthalein. Sie könnte also für die von dem Verhalten im Umschlagsintervall abhängigen eigentlichen Indikatoreigenschaften kaum in Frage kommen. Tatsächlich stellt sich jener überaus blasse Farbton auch im Umschlagsintervall praktisch momentan ein. Die Farbschwäche, die auf einen nur kleinen Maximalwert des Quotienten  $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$  schließen läßt, kann also sicher nicht durch die Einstellung des Chinon-Carbinol-Gleichgewichtes bedingt sein, da dieses selbst in weit tieferen Stufen merklich langsam erreicht wird.

Die Erklärung für dieses eigenartige Phänomen ist also anderswo zu suchen. Da drängt sich denn geradezu die Annahme auf, daß eben auch im Umschlagsintervall trotz des stärker sauren Charakters der betreffenden Substanzen das Gleichgewicht laktoid  $\rightleftharpoons$  chinoid zu einem kleineren Werte für den Bruch  $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$  führt, als beim Phenolphthalein oder gar beim Phenoltetrachlorphthalein. Daraus würde sich ganz von selbst die geringere Neigung des Anfangsteils der Charakteristik im Sinne der Kurven III und IV herleiten. Wir haben dann also das wichtige Ergebnis vor uns, daß mit einer Verstärkung der Säurenatur (die das Umschlagsniveau nach links verschiebt) eine Verflachung des Umschlags verträglich ist, ein Ergebnis, das einen direkten Beweis dafür liefert, daß die allgemeine Identifizierung des elektrolytischen und des chromotropischen Gleichgewichts unzulässig wäre. Denn wir haben ja oben erörtert, daß die Stärke eines Indikators als Elektrolyt unter jener der älteren Indikatorentheorie eigenen Voraussetzung für den Umschlagscharakter gleichgültig ist, wenn die betreffenden Substanzen in ihrer Eigenschaft als Elektrolyte vergleichbar sind. Das letztere ist aber beim Phenolphthalein und seinem Tetrabrom- und Tetrajodderivat sicherlich

der Fall, da beide OH-Gruppen von der Verstärkung in praktisch gleicher Weise betroffen werden müssen.

Angesichts des soeben besprochenen Einflusses der Einführung negativierender Substituenten auf die Gestalt der Charakteristik der Phtaleine kann es nicht wundernehmen, wenn eine noch entschiedenere Verstärkung der Säurenatur eine noch bedeutendere Abflachung zur Folge hat. So ist es denn verständlich, dass das Dinitrophenolphtalein<sup>1)</sup> in der fraglichen Gegend nur noch einen schwach rötlichen Farbton neben seiner gelben Grundfarbe zeigt, während beim Tetranitrophenolphtalein überhaupt kein Phtaleinumschlag mehr erkennbar ist; hier erhebt sich also die Charakteristik an dieser Stelle nicht mehr merklich über die Abszissenachse. Der Nitrostoffumschlag hat natürlich mit diesen Dingen direkt nichts zu tun. Er liegt in einem ganz anderen [H<sup>+</sup>]-Niveau (viel höher).

Interessant ist, daß bei einem Indikator, der zwar ebenfalls ein Phtalein ist, aber dem Phenolphtalein doch schon ferner steht, als die genannten Substitutionsprodukte, nämlich beim  $\alpha$ -Naphtholphtalein<sup>2)</sup>, durchaus der Umschlagscharakter des Phenoltetrachlorphtaleins vorliegt. Das Umschlagsniveau liegt etwa eine halbe Stufe höher (mehr nach dem Neutralpunkte zu), der Umschlag ist steil und verläuft nach dem Kurventypus aa'; Empfindlichkeit gegen Alkaliüberschuß ist nicht zu erkennen. Es müssen hier also ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie beim Tetrachlorderivat des Phenolphtaleins und mithin erheblich andere als bei letzterem selbst. Damit steht auch in Einklang die überraschend hohe Farbintensität (alkalische Lösung blau) dieses Stoffes, die seiner in neuerer Zeit mehrfach erprobten Verwendung als Indikator recht günstig ist.

Hand in Hand mit der Empfindlichkeit gegen Alkaliüberschüsse geht bei den Phtaleinen weiterhin auch die Farbschwächung durch Alkohol (zunächst am Äthylalkohol geprüft). Es zeigt sich dem Augenschein nach ein enger Zusammenhang zwischen beiden Einflüssen. So sind das Tetrabrom- und das Tetrajodderivat gegen Alkohol (ebenso wie gegen Alkali) noch empfindlicher als das Phenolphtalein, während Phenoltetrachlorphtalein und  $\alpha$ -Naphtholphtalein ebenso alkalibeständig

---

1) J. A. Hall, Proc. Chem. Soc. 1893, 14; Berichte 27, [Ref.], 593 (1894). G. Errera und E. Bertè, Gaz. Chim. Ital. 26, 264 (1896).

2) S. P. L. Sörensen und S. Palitzsch, Biochem. Ztschr. 24, 381 (1910).

wie alkoholfest sind. Die Unempfindlichkeit gegen Alkohol ist eine dem Phenolphthalein leider eben abgehende) sehr schätzenswerte Eigenschaft eines Indikators. Denn mit solchen Indikatoren lassen sich auch Titrationen in stark (event. sogar absolut) alkoholischen Lösungen ausführen, und zwar im wesentlichen mit gleichem Ergebnis, als ob das Lösungsmittel Wasser wäre. Die große Bedeutung dieser Verhältnisse für viele Fälle der maßanalytischen Praxis (z. B. die Seifentitration) liegt auf der Hand. Besondere Versuche erwiesen denn auch, daß  $\alpha$ -Naphtholphthalein und Phenoltetrachlophthalein sich zur Titration auch schwacher Säuren mit Alkali in stark alkoholischer Lösung vortrefflich eignen.

Wenn sich der kaum noch zu bezweifelnde Zusammenhang zwischen Alkaliempfindlichkeit und Alkoholempfindlichkeit noch weiterhin bestätigt, könnte man aus dem Verhalten eines Phtaleins in stark alkalischer Lösung ohne weiteres auf seine Eignung als Indikator für Titrationen in alkoholischer Lösung schließen.

Ein weiteres Beispiel für den genannten Parallelismus ist denn auch der chinoide Phenolphthaleinester von Green und King<sup>1)</sup>, der gleichfalls gegen Alkali wie gegen Alkohol unempfindlich ist und von den Darstellern auf Grund dieser Eigenschaft bereits als Indikator für Titrationen in Alkohol vorgeschlagen wird. Doch dürfte er für die Praxis neben den schon genannten, gleich geeigneten Phtaleinen, die auf einfachere Weise darstellbar und vor allem beständiger sind, kaum in Betracht kommen.

Auf theoretische Folgerungen aus dem beobachteten Parallelismus zwischen Alkali- und Alkoholwirkung kommen wir noch zurück.

In beiden Fällen handelt es sich um ausgesprochene Gleichgewichte, deren Lage von der Temperatur abhängig ist. Ihre Verschiebung vollzieht sich nicht überall in demselben Sinne. Trotzdem können natürlich die zu jenen Gleichgewichten führenden Grundreaktionen überall von derselben Art sein. Es kommt eben auf das Vorzeichen der Wärmetönung in jedem einzelnen Falle an.

Zur Demonstration des Einflusses von Alkali wie von Alkohol und seiner Abhängigkeit von der Temperatur eignen sich die in Tabelle 3 (S. 43) zusammengestellten Mischungen und Versuchsbedingungen.

Die durch Erhitzen bewirkten Farbänderungen werden durch Abkühlen überall wieder rückgängig gemacht.

1) Berichte 40, 3728 (1907).

Tabelle 3.

Indikator	Menge mg	Lösung ccm	Färbung wird beim Erhitzen zum Sieden
Phenolphthalein	2,5	5 NaOH 2 n + 10 H <sub>2</sub> O	dunkler
		1 Tr. NaOH 2 n + 5 H <sub>2</sub> O + 10 Alk.	heller
Tetrabrom- phenolphthalein	50	1 NaOH 2 n + 10 H <sub>2</sub> O	dunkler
		10 Tr. NaOH 2 n + 10 H <sub>2</sub> O + 2 Alk.	dunkler
Tetraiod- phenolphthalein	65	2,5 NaOH 2 n + 10 H <sub>2</sub> O	dunkler
		10 Tr. NaOH 2 n + 10 H <sub>2</sub> O + 5 Alk.	dunkler
Phenoltetra- chlorphtalein	0,5	15 NaOH 2 n	bleibt unverändert
		1 Tr. NaOH 2 n + 5 H <sub>2</sub> O + 10 Alk.	
$\alpha$ -Naphthol- phtalein	0,5	15 NaOH 2 n	bleibt unverändert
		1 Tr. NaOH 2 n + 5 H <sub>2</sub> O + 10 Alk.	

Als Vergleichsfärbung überall die zu zweit genannte Mischung, nur mit der gleichen Menge Wasser statt Alkohol.

Tabelle 4.

Indikator	Menge mg	Art der Indikator-Lösung	Stufen
Phenolphthalein	1	Salzlösung: 1 mg + 1 ccm 0,1 n NaOH	7,0—14,0
Tetrabrom- phenolphthalein	20	Salzlösung: 20 mg + 0,8 ccm n NaOH	6,5—14,0
Tetraiod- phenolphthalein	26	Salzlösung: 26 mg + 0,8 ccm n NaOH	6,5—14,0
Phenoltetra- chlorphtalein	1,3	Alkohol: 1,3 mg in 1 ccm	7,0—14,0
$\alpha$ -Naphthol- phtalein	0,3	Alkohol: 0,3 mg in 1 ccm	6,5—14,0
Methylorange	5 Tr.	} der üblichen Lösung (vgl. Glaser, Die Indikatoren)	0—6,0
Azolithmin	1 ccm		3,0—9,0
Methylrot	1	0,2% ige alkoholische Lösung.	0—6,5

Zweckmäßig läßt man die fertigen Mischungen vor dem Versuche etwa eine Stunde lang stehen, damit sich die Farbgleichgewichte zuverlässig einstellen.

Um die Empfindlichkeit und den Umschlagscharakter der in Tabelle 3 aufgezählten Substanzen sowie sonstiger, häufiger gebrauchter Indikatoren in anschaulicher Weise zu zeigen, fügt man zu je 20 ccm in gleichartigen Gefäßen (Reagensgläsern, Standzylindern) befindlicher Stufenlösung folgende Mengen der Farbstoffe (Tabelle 4, S. 43).

#### Theoretisches über die Gleichgewichtsverhältnisse bei Phtaleinen.

Während die ältere Indikatoretheorie die Ionisation als das die Farbänderung bedingende Moment ansah, ist bekanntlich nach der neueren Anschauung die Grundlage einer durchgreifenden Farbänderung stets eine chemische Verschiedenheit, also eine Konstitutionsänderung im weitesten Sinne, während die Ionisation keinen nachweisbaren Einfluß ausübt.

Ob also die Werte der Quotienten  $\frac{\gamma}{1-\gamma}$  und  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  ( $= \frac{I_{II}}{I_I}$ ), wobei  $\gamma$  den elektrolytischen Spaltungsgrad,  $\alpha$  den chromotropischen Umwandlungsgrad bedeuten soll, sich decken, hängt davon ab, ob die Ionen nur von der einen Form des Indikators geliefert werden.

Wir haben oben Erscheinungen kennen gelernt, die darauf schließen lassen, daß in der Phtaleingruppe Ionisation und Farbänderung zum Teil weitgehend unabhängig voneinander sind.

Auch hinsichtlich des Phenolphtaleins sind in neuerer Zeit Erfahrungen gemacht worden, die einen ähnlichen Schluß zulassen, zugleich auch in die bisher noch wenig geklärten Gleichgewichtsverhältnisse bei diesem Indikator Licht gebracht haben. Was man bis jetzt von dem Verhalten des Phenolphtaleins im Farbumschlagsintervall wußte, war folgendes:

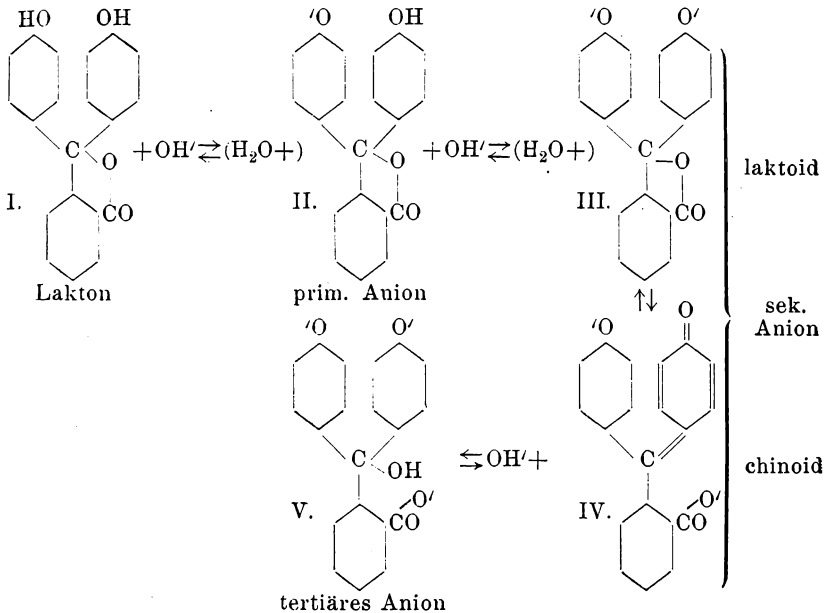
Das farblose, freie Phenolphtalein hat Laktoncharakter; es ist eine zweibasische Säure gegenüber mäßigen Mengen von Base. Die roten Salze leiten sich jedoch von einer chinoiden, gleichfalls zweibasischen Säure, und zwar einer Carbonsäure, ab. Durch größere Basenüberschüsse entstehen weiterhin unter Aufnahme eines dritten Äquivalentes Base die wiederum farblosen (weil keine chinoide Bindung mehr enthaltenden) Salze einer dreibasischen Carbinolcarbonsäure. Letztere Salze sind inzwischen von P. A. Kober und J. Th. Marshall dargestellt,



der Mechanismus ihrer Bildung und die dabei auftretenden Gleichgewichte eingehend untersucht worden<sup>1)</sup>. Danach kann kein Zweifel mehr darüber herrschen, daß das Phenolphthalein zunächst rasch sekundäres, chinoides und dann erst allmählich tertiäres, carbinolcarbonsaures Salz bildet.

Des weiteren geht aus der Untersuchung von L. Rosenstein<sup>2)</sup> mit aller Wahrscheinlichkeit hervor, daß das primäre Anion des Phenolphthaleins sich im wesentlichen noch von der laktoiden Form ableitet, und daß erst beim sekundären Anion ein merklich nach der Seite der chinoiden Form verschobenes Chromotropiegleichgewicht herrscht. Wenigstens lassen sich unter dieser Annahme die Farbverhältnisse auf Grund der nach dem Massenwirkungsgesetze vorherzusehenden Ionisationsgleichgewichte in sehr befriedigender Weise deuten, und es finden damit frühere Vermutungen von R. Wegscheider<sup>3)</sup> ihre Bestätigung. Auch die Ergebnisse einer Arbeit von L. R. Fresenius<sup>4)</sup> stehen damit in Übereinstimmung.

Die bei der Salzbildung des Phenolphthaleins sich abspielenden Vorgänge lassen sich also nunmehr durch folgendes Schema darstellen:

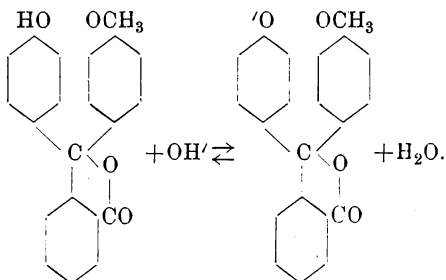


1) J. Amer. Chem. Soc. **33**, 59, 1779 (1911); **34**, 1424 (1912).  
 2) J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1117 (1912). 3) Z. f. Elektrochem. **14**, 510 (1908).  
 4) Z. f. physik. Chem. **80**, 481 (1912).

Das freie, laktoide Phenolphthalein (I.) bildet mit  $\text{OH}'$  zunächst das primäre Anion (II.), das, weil gleichfalls laktoid, farblos ist.

Da aber die Stärke der beiden Hydroxylgruppen nicht sehr verschieden sein wird, entsteht sogleich auch etwa sekundäres, ebenfalls noch laktoides und darum farbloses Anion (III.). Dieses wandelt sich jedoch entsprechend der Lage des Chromotropiegleichgewichtes mit dem sekundären Anion der chinoiden Farbsäure (IV.) zum Teil in dieses letztere um. Über die Lage des Farbgleichgewichtes ist nichts Näheres bekannt, wie bereits oben erwähnt wurde. Im Umschlagsintervall, auf das sich die bisher angeführten Stoffe beziehen, ist also der farblose Anteil des Phenolphthaleins in drei Formen (I. bis III.) vorhanden, der rote dagegen im wesentlichen nur in einer Form (IV.), da die chinoiden Isomeren von I. und II. offenbar nur in verschwindend geringen Gleichgewichtskonzentrationen auftreten. Mit sinkender  $[\text{H}']$ -Stufe verschwindet zunächst I., weiterhin auch II. immer weitgehender zugunsten von III. und IV., bis endlich in noch stärker alkalischen Lösungen infolge der zunehmenden Bildung des farblosen tertiären Anions (V.) wiederum der schon erörterte Farbrückgang erfolgt.

Es ist ja eigentlich merkwürdig, daß beim primären Anion eine so geringe Tendenz zur Umlagerung in das chinoides Isomere besteht. Ein bestimmter Grund dafür läßt sich vorläufig nicht angeben. Gestützt wird diese im übrigen experimentell recht gut begründete Annahme noch weiter durch die ebenfalls an sich unerwartete Tatsache, daß sich der laktoide Monomethyläther des Phenolphthaleins in Laugen farblos auflöst, also offenbar ein ebenfalls laktoides Salz bildet<sup>1)</sup>. Die Formulierung dieses Vorganges würde daher die folgende sein:



1) A. G. Green und P. E. King, Berichte 40, 3729 (1907). Die Ansicht dieser Autoren, daß hierbei eine Verbindung der Carbinolform entsteht, ist nach den neueren Erfahrungen nicht aufrecht zu erhalten.

Wenn wir nun der Frage nähertreten, in welcher Weise wir uns auf Grund des mitgeteilten Reaktionsschemas die uns bekannte Wirkung negativierender Substitution zu denken haben, so werden wir zunächst die Stelle berücksichtigen müssen, an der die Substitution erfolgt.

Nehmen wir an, daß Halogen in den Phtalkern eintritt, so werden wir davon in erster Linie eine Verstärkung der Säurenatur am Phtalkern sitzender Carboxyl- oder Hydroxylgruppen zu erwarten haben. Beides ist aber im freien, laktoiden Phtalein nicht vorhanden, und bis auf die Hydroxylgruppen der Seitenkerne kann sich der negativierende Einfluß nicht erstrecken. Eine solche Substanz wird mithin nicht wesentlich saurer sein können als das Phenolphtalein. Dagegen wird vermutlich die Tendenz zur Umlagerung von III. in IV. durch Halogensubstitution im Phtalkern erheblich gefördert. Denn negativierende Substitution bedeutet ja Stärkung der Affinität zur negativen Ladung. Da nun die Umlagerung III.  $\rightarrow$  IV. durch den Übergang der zweiten Ionen-Ladung des laktoiden sekundären Anions auf die Carboxylgruppe zustande kommt, ist es leicht verständlich, daß das chromotropische Gleichgewicht durch negativierende Substitution im Phtalkern im Sinne einer Begünstigung der chinoiden Form verschoben wird. Da Hand in Hand mit diesem Einfluß ein bedeutendes Emporschnellen der Maximalfärbung erfolgt, liegt die Vermutung nahe, daß im Phenolphtalein eben noch nicht alle Farbqualität ausgenutzt, und der im Gleichgewicht mit IV. verbleibende Anteil von III. nicht zu vernachlässigen ist. Der Mangel an Neigung zur Bildung des tertiären Anions beim Phenoltetrachlorphtalein könnte in der Weise erklärt werden, daß die negativierende Substitution im Phtalkern dem Zentralkohlenstoffatom die Tendenz zur Bindung an Hydroxyl nimmt (ebenfalls eine Art negativierender Wirkung), oder daß hier „sterische Hinderung“ vorliegt. Gegen die erste Möglichkeit spricht eigentlich die völlig entgegengesetzte Wirkung der negativierenden Substitution in den Phenolkernen (wenngleich hier noch die sogleich zu besprechende Stärkung der sauren Natur der Phenolgruppe im chinoiden Kern hinzukommt); im Falle des  $\alpha$ -Naphtholphtaleins, wo keine negativierenden Einflüsse in Frage kommen, ist wohl nur die zweite Möglichkeit in Betracht zu ziehen, die somit die allgemeiner anwendbare ist.

Einführung von Halogen in die Phenolkerne stärkt die saure Natur der Phenolgruppen, so daß die Salzbildung schon früher bemerkbar werden kann, wie ja beim Tetrabrom- und Tetraiodderivat beobachtet. Gleichzeitig aber wird sich der Einfluß der negativierenden Substitution an dieser Stelle durch eine

Wirkung auf das Chromotropiegleichgewicht III.  $\rightleftharpoons$  IV. zu erkennen geben, die derjenigen der Substitution im Phtalkern entgegengesetzt ist. Daher der verwaschene Umschlag, daher auch die geringe Maximalfarbstärke; es bleibt eben auch unter günstigsten Verhältnissen relativ viel III. erhalten.

Für die Bildung des tertiären Anions wiederum muß die Stärkung der sauren Natur der Phenolgruppen günstig sein; denn sie erleichtert ja die Aufnahme der Ladung durch den Sauerstoff des chinoiden Ringes. Demgegenüber wird eine möglicherweise auftretende schwache Negativierung des Zentralkohlenstoffs nicht aufkommen können, so daß die OH-Gruppe hier leicht aufgenommen wird.

Wir sehen also, welche Bedeutung der Sitz der negatивierenden Einflüsse auf die Stärke der einzelnen Säurevalenzen, die Lage des Chromotropiegleichgewichtes und das Verhalten des Zentralkohlenstoffs haben kann.

Vom Zusammenhange der Empfindlichkeit gegen Alkali mit der gegen Alkohol sich ein Bild machen zu wollen, muß noch verfrüht erscheinen. Die Tatsache selbst kann als festgestellt gelten und wird sich, wenn erst geeignetes Material in weiterem Umfange vorhanden sein wird, vermutlich in dem Sinne aufklären lassen, daß der Alkohol unter ähnlichem Bindungswechsel von IV. addiert wird, wie das OH'. Das Ergebnis wäre dann also die Bildung eines Produktes von Carbinoltypus.

Was das Verhalten des  $\alpha$ -Naphtolphtaleins angeht, so sind Versuche im Gange, auch hier die Wirkung verschiedenartiger Substitution an verschiedenen Stellen des Komplexes festzustellen und zu sehen, ob sich hier analoge Verhältnisse wiederfinden, wie beim Phenolphtalein und seinen Derivaten.

Endlich soll der Versuch gemacht werden, die theoretische Maximalfarbstärke der Phtaleine durch Messungen an geeigneten Verbindungen, bei denen man vielleicht bestimmte Anhaltspunkte für die Lage des Chromotropiegleichgewichtes gewinnen kann, wie z. B. Estern, zu bestimmen.

Die praktische Verwendung der Säurestufenmethode, insbesondere zu klinischen Zwecken.

Im vorstehenden ist mehrfach von dem Begriff der Säurestufen Gebrauch gemacht, auch die Stufenfolge der H<sup>+</sup>-Konzentrationen zur Bestimmung der Empfindlichkeit und des Umschlagscharakters von Indikatoren benutzt worden.

Es möge nun anschließend erörtert werden, wie man in höchst einfacher und bequemer Weise durch kolorimetrische Bestimmung oder auch nur durch koloriskopische Vergleichung

die aktuelle H-Konzentration einer beliebigen, farblosen oder mäßig gefärbten Flüssigkeit finden kann, und welche Bedeutung für derartige Messungen gerade die flach umschlagenden Indikatoren haben, welche Aufgabe andererseits wieder den Indikatoren mit steiler Charakteristik hierbei zufällt. In dieser Hinsicht steht diese praktische Anwendung in engem Zusammenhange mit den vorstehenden Ausführungen über die Indikatoreigenschaften.

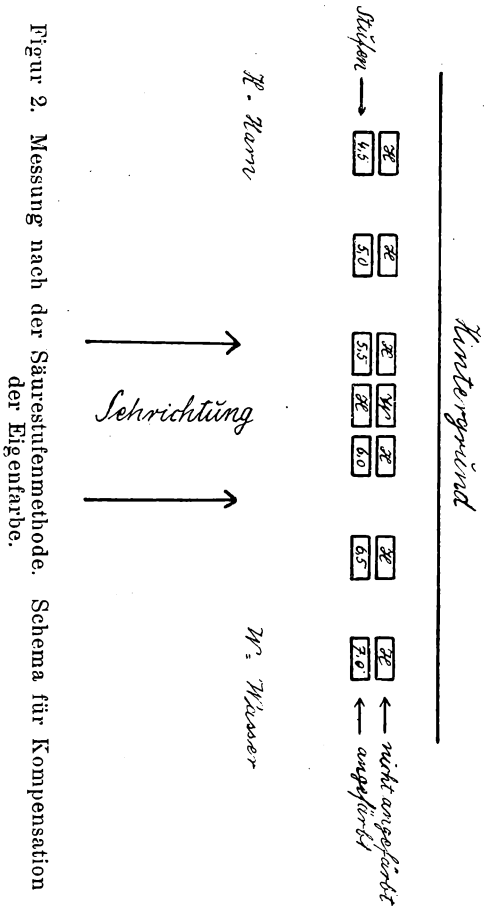
Zur Messung der aktuellen H-Konzentration, die für die „Reaktion“ einer Lösung maßgebend ist, kann man entweder das Potential einer Wasserstoffelektrode in der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmen oder den Farbton eines geeigneten Indikators nach [H<sup>+</sup>]-Stufen auswerten. Die erstere Methode, die potentiometrische, ist absolut einwandfrei, erfordert aber eine kompliziertere Apparatur, als für die praktische Anwendung wünschenswert scheint; und bringt auch in manchen Fällen (z. B. bei CO<sub>2</sub>-haltigen Lösungen) gewisse Komplikationen mit sich, die sorgfältig beachtet werden müssen, wenn zuverlässige Ergebnisse erzielt werden sollen. Die zweite Methode, die man als vergleichend kolorimetrische bezeichnen kann, ist wesentlich einfacher, für alle Zwecke der Praxis wohl stets genügend genau und empfindlich und setzt nur voraus, daß die Indikatoreigenschaften des gewählten Farbstoffes nicht durch die Bestandteile der zu untersuchenden Lösung in unkontrollierbarer Weise verändert werden. Es kommt also vor allen Dingen darauf an, Indikatoren zu benutzen, die weder einen merklichen „Salzfehler“ noch einen merklichen „Kolloidfehler“ zeigen, d. h. Indikatoren, deren Farbton durch die Gegenwart von Neutralsalzen und von Kolloiden (die gerade in biologischen Objekten doch in der Regel vorhanden sein werden) nicht nennenswert verändert wird.

Das Prinzip dieser Methode, um deren Ausarbeitung und Erprobung sich S. P. L. Sørensen<sup>1)</sup> die größten Verdienste erworben hat, ist das folgende. Man färbt eine bestimmte Anzahl von Säurestufen in genügend enger Folge, innerhalb deren nach dem Ergebnis orientierender Vorversuche die zu messende H-Konzentration liegen muß, mit einem geeigneten Indikator an, versetzt das gleiche Volum der zu prüfenden Lösung mit der gleichen Menge desselben Indikators, natürlich unter Verwendung überall gleicher Gefäße (gleicher Schichtdicken!), und sucht nun diejenige [H<sup>+</sup>]-Stufe auf, die mit der

---

1) Biochem. Ztschr. **21**, 131; 200 (1909); **24**, 387 (1910) [mit S. Palitzsch].

Versuchslösung identische Färbung aufweist. Das läßt sich vor einem hellen, am besten mattweißen Hintergrunde (Milchglas, weißes Papier) und bei geeigneter Beleuchtung (Tages- oder Bogenlicht, in manchen Fällen auch mit Hilfe anderer, künstlicher Lichtquellen) ohne weiteres ausführen, wenn die



Figur 2. Messung nach der Säurestufenmethode. Schema für Kompensation der Eigenfarbe.

zu prüfende Flüssigkeit farblos ist. Besitzt sie eine Eigenfarbe, wie z. B. Harn, so kompensiert man diese am einfachsten in der Weise, daß man hinter die Vergleichs-[H]-Stufen Proben der nicht angefärbten Versuchslösung von gleicher Schichtdicke schaltet, wie das angefärbte Muster der Versuchslösung, und letzteres zweckmäßig noch mit einem zweiten identischen Gefäße

voll reinen Wassers kombiniert, um die etwaige Wirkung einer leichten Färbung des Glases der benutzten Gefäße auszuschalten.

Man betrachtet dann also die Färbungen, indem man durch die angefärbten Stufenlösungen samt den dazu geschalteten Lichtfiltern aus reiner Versuchslösung hindurchsieht und die angefärbte Probe der Versuchslösung (+ Gefäß mit Wasser) durch Wechseln ihres Platzes an diejenige Stelle der Farbskala bringt, wo Identität der Färbung der zu prüfenden Lösung mit derjenigen einer Vergleichsstufe herrscht, oder die erstere zwischen zwei benachbarte Stufen gehört. Damit ist dann die Messung der  $[H^+]$ -Stufe erledigt. Ein Schema dieser Anordnung gibt die Figur 2 (S. 50).

Es ist angenommen, daß die  $H^+$ -Konzentration des Harns gemessen werden soll. Diese liegt unter normalen wie unter pathologischen Verhältnissen nach den Untersuchungen von L. J. Henderson und W. W. Palmer<sup>1)</sup> nahezu konstant zwischen den Stufen 5 und 7. Die auftretenden geringen Schwankungen lassen keine bestimmte Beziehung zum gesundheitlichen Zustande des Organismus und zur Art der Erkrankung erkennen. Größere Abweichungen können jedoch durch therapeutische Maßnahmen (Darreichung größerer Dosen von Natriumbicarbonat) hervorgerufen werden.

In Figur 2 sind nun mit Rücksicht darauf zu Vergleichsfärbungen die Stufen 4,5 bis 7,0 benutzt gedacht. Als Indikator ist in diesem Bereich Azolithmin geeignet. Wenn die in der Figur angegebene Stellung der zu untersuchenden Harnprobe das definitive Ergebnis der Messung ausdrücken soll, so würde das bedeuten, daß ihre Farbe zwischen derjenigen der Stufen 5,5 und 6,0 liegend (ev. mit einer dieser beiden zusammenfallend) gefunden worden ist. Damit ist die  $H^+$ -Konzentration des Harns bestimmt.

Als Untersuchungsgefäße eignen sich sehr gut kleine Cuvetten mit rechteckigem Grundriß; solche aus gepreßtem Glas genügen vollkommen.

Im übrigen ist die Versuchsanordnung wohl ohne weiteres verständlich<sup>2)</sup>.

---

1) J. Biol. Chem. **13**, 393 (1913); **14**, 81 (1913).

2) Nachschrift bei der Korrektur: Nachträglich erhalte ich Kenntnis von einer Mitteilung aus dem Physiol. Inst. in Neapel: G. Quagliariello u. F. Medina, Über die Azidität des Harns in einigen Krankheiten (Dtsch. Med. Woch. **38**, 2215, Nr. 47, 21. 11. 12), in der über Messungen berichtet wird, die, soviel sich aus den kurzen Andeutungen entnehmen läßt, nach dem gleichen Verfahren ausgeführt wurden. Es scheint also, als

Tabelle 5.

Säure- stufe	Lösung (Molekularnormalitäten)	Reagentien, Menge im Liter Lösung
0,0	HCl 1,33 n	—
1,0	HCl 0,125 n	—
2,0	HCl 0,01 n	—
3,0	Essigsäure 2 n	{ 60,03 g g umkryst. Eisessig
	Natriumacetat 0,020 n	{ 2,72 g g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3,5	Essigsäure 2 n	{ 60,03 g g umkryst. Eisessig
	Natriumacetat 0,07 n	{ 9,54 g g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
4,0	Essigsäure 2 n	{ 60,03 g g umkryst. Eisessig
	Natriumacetat 0,22 n	{ 30,0 g g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
4,5		9,08
5,0	} $\frac{1}{15}$ m-n-Phosphat- lösung (primär + sekundär)	8,978
5,5		8,715
6,0		7,943
6,5		6,218
7,0		3,359
7,5		1,271
8,0		0,236
8,5		14,25
9,0		10,543
9,5		9,923
10,0	} Borat-Lösungen	7,442
10,5		6,698
11,0		6,202
11,5		5,768
12,0	NaOH 0,01 n	—
13,0	NaOH 0,125 n	—
14,0	NaOH 1,33 n	—

0,1306  
 0,475  
 1,485  
 3,74  
 7,48  
 10,21  
 11,57  
 +  
 sek. Natriumphosphat<sup>2)</sup>  
 Borsäure<sup>3)</sup> + 85 ccm n-NaOH  
 [+ 15 ccm n-HCl  
 + 100 ccm n-NaOH

Was nun die Technik der Meßmethode anbetrifft, so wird man zur ersten Orientierung über die Lage der Stufe einer zu prüfenden Lösung am besten mit einem Indikator anfärben, der einen flachen Umschlag, also ein recht weites Umschlagsintervall, besitzt, um möglichst sofort einen Anhalt für die ungefähre Lage des  $[\text{H}^+]$ -Gebietes zu erhalten, innerhalb dessen dann unter Verengung der Stufenfolge genau gemessen werden muß. Im deutlich sauren Gebiet würde dazu Methylorange geeignet sein, mehr nach dem Neutralpunkte zu Azolithmin, im alkalischen Gebiete vielleicht Tetrabromphenolphthalein. Hat man so die Stufe ungefähr ermittelt, so wird man dann die eigent-

sei die geschilderte, ja sehr nahe liegende Methode der Kompensation von Eigenfarben mehrfach unabhängig gefunden worden.

1) Kaliumphosphat prim.,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Kahlbaum (zu Enzymstudien nach Sörensen).

2) Natriumphosphat sek.,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Kahlbaum (desgl.).

3) Borsäure, Kahlbaum (desgl.).



liche Messung zweckmäßig mit einem steil umschlagenden Indikator vornehmen, um eine starke „Gradation“ zu erhalten.

Hinsichtlich der Indikatorenauswahl kann zur ersten Orientierung die Übersichtstabelle der Indikatorenumschläge<sup>1)</sup> dienen. Ausführliches Material über die spezielle Eignung der Indikatoren findet man in den oben zitierten grundlegenden Untersuchungen von Sörensen.

Es möge nun noch eine Zusammenstellung von Vorschriften (größtenteils nach Sörensen) zur Bereitung der Lösungen, die als Normalstufen dienen können, gegeben werden (Tabelle 5, vorige Seite).

Die Ausführung der Säurestufenmethode zur Messung der aktuellen H-Konzentration ist so einfach und erfordert, wenn man die nötigen Vergleichslösungen und geeignete Indikatoren<sup>2)</sup> vorrätig hält, so wenig Zeit, daß man von ihrer Anwendung zu klinischen Zwecken nur das Beste erhoffen kann.

Bekanntlich leiden die üblichen analytischen Verfahren an vielen Mängeln, erfordern insbesondere auch zum Teil recht lange Zeit, wenn die Ergebnisse einwandfrei werden sollen, und liefern schließlich doch nicht das, was vielfach hauptsächlich interessiert: die eigentliche acidimetrische Reaktion, d. h. die aktuelle H-Konzentration. Diese ergibt sich aber aus der Säurestufenmethode unmittelbar.

3. Herr G. Simon, Münster i. W.:

### Warum Frankreich die dreijährige Dienstzeit wieder einführen muß.

Als am 28. März 1913 dem Reichstag die jetzt bewilligte neue Heeresvorlage zuzuging, glaubte auch Frankreich seine Rüstung verstärken zu müssen. Zunächst kündigte die französische Regierung die Einbehaltung der im Herbst zur Entlassung kommenden Jahresklasse an. Dann legte sie der Kammer einen Gesetzentwurf über eine Heeresvermehrung und Einführung der dreijährigen aktiven Militärdienstzeit vor mit der Begründung, die deutsche Heeresvermehrung mache eine bedeutende Stärkung der Ostgrenze nötig. Die Zurückbehaltung der Jahresklasse ist gebilligt, auch das Gesetz über die dreijährige Dienstzeit mit großer Mehrheit von Senat und Kammer angenommen worden.

---

1) A. Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage (Enke, Stuttgart, 1911) [am Schlusse der Monographie].

2) Über die Herstellung der Indikatorenlösungen gibt das bekannte Buch von Glaser, Die Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie (Wiesbaden, Kreidel 1901) Auskunft.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande](#)

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [70](#)

Autor(en)/Author(s): Thiel A.

Artikel/Article: [Über die Löslichkeitsverhältnisse des Nickelsulfids. B021-B053](#)

