

derjenigen des darüber befindlichen in diejenige des darunter befindlichen Kölbchens übergeht.

Gleichzeitig liefern die Zeiten, die zum Farbumschlag erforderlich sind, ein Maß für die Empfindlichkeit des betreffenden Indicators. Früher wurde diese Empfindlichkeit von meinen Schülern Salesky und Fels¹⁾ einmal mit Hilfe der Wasserstoff-Elektrode, sodann auch mit Hilfe von Lösungen bestimmt, in denen durch Hydrolyse ein von Spuren Kohlensäure der Luft u. dgl. praktisch unabhängiger Titer aufrecht erhalten werden konnte; die hier angegebene Versuchsanordnung liefert einen neuen dritten Weg, wie in der nachfolgenden Notiz des Hrn. Handa gezeigt wird.

467. M. Handa: Zur Charakterisierung von Indicatoren.

[Aus dem Physik.-chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1909.)

Wie der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Vorlesungsversuch zeigt, läßt sich die für die einzelnen Indicatoren verschiedene und charakteristische Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoffionen leicht so demonstrieren, daß man durch freiwillig verlaufende Hydrolyse wäßriger Esterlösungen unter Zusatz von Indicatoren Systeme herstellt, deren Wasserstoffion-Konzentration mit der Zeit in geeignetem Tempo wächst.

Um die Empfindlichkeit und damit die Brauchbarkeit eines Indicators zu prüfen, muß man feststellen, bei welcher Konzentration an Wasserstoff- und Hydroxyliken der Farbumschlag erfolgt. Je näher die zum Farbumschlag erforderliche H^+ -Konzentration dem Werte 10^{-7} Mol/Liter liegt, desto mehr nähert sich der untersuchte Indicator einem »idealen«, dessen Umschlag beim wahren Neutralitätspunkte ($H^+ = OH^- = 10^{-7}$) erfolgen würde.

Hier sind namentlich von Fels²⁾ sehr exakte Versuche durchgeführt worden, durch die die Umschlagsaciditäten für eine Reihe der bekanntesten Indicatoren quantitativ festgelegt wurden. Die hier beschriebenen Versuche haben die von Fels aufgestellte Reihenfolge der Indicatoren vollkommen bestätigt, und es ergab sich auch die Möglichkeit, neue Indicatoren in Bezug auf ihre Umschlagsacidität quantitativ in das System einzuordnen.

¹⁾ Vergl. darüber die nachfolgende Notiz.

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **1904**, 208; siehe auch Nernst, Theoret. Chem. VI Aufl., 534.

Wie in dem Demonstrationsversuch beschrieben ist, wurden eine Reihe von Kölbchen mit einem bestimmten Volum einer sehr verdünnten Barytlauge und einzelne mit zwei Tropfen der zu untersuchenden Indicatoren beschickt. Dann wurde zu allen Lösungen gleichzeitig die Substanz zugefügt, die durch Hydrolyse in wäßriger Lösung die mit der Zeit wachsenden H⁺-Konzentrationen bewirken sollte. Es zeigte sich, daß Methylacetat im alkalischen Gebiete zwar sehr rasch, jenseits des Neutralpunktes aber zu langsam sich verseift, auch Chloraceton, Dichlorhydrin, Epichlorhydrin und Natrium-methylsulfat waren aus demselben Grunde ungeeignet. Bei Verwendung von Bernsteinsäure- und Essigsäureanhydrid verlief andererseits die Hydrolyse auch im sauren Gebiete zu rasch. Die besten Resultate wurden mit Methylformiat erzielt.

Versuch I.

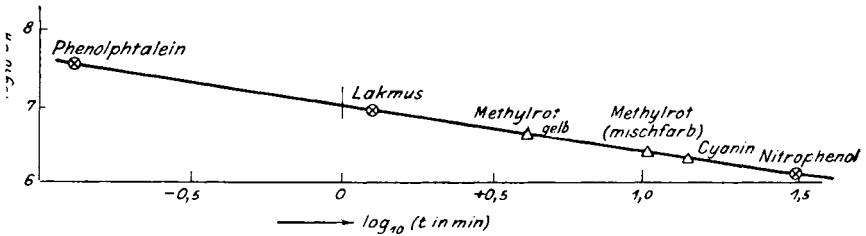
Es wurden in 6 Gefäßen je 50.0 ccm ausgekochtes Wasser mit 4 Tropfen einer 0.2-n. Barytlauge unter Zusatz von 2 Tropfen von bezw. Phenolphthalein, Lackmus, Cyanin, *p*-Nitrophenol, Methylrot umgesetzt. In einem bestimmten Momente wurde zu jedem Kolbeninhalt 1.0 ccm frisch destillierten Methylformiat zugesetzt, die Temperatur wurde konstant auf 14° gehalten. Die Resultate der Versuchsreihe gibt folgende Tabelle wieder.

In der ersten Vertikalreihe findet sich die Bezeichnung der Indicatoren, in der zweiten Reihe die Zeiten, die nötig waren, um die bezeichnete Farbnuance zu erreichen, in der dritten Reihe sind die zu den einzelnen Farbnuancen nötigen H⁺-Konzentrationen nach den Fellschen Angaben für die Indicatoren Phenolphthalein, Lackmus, *p*-Nitrophenol und Methylorange vermerkt.

Tabelle I. $t = 14^{\circ}$.

Indicator	Zeiten bis zur Erreichung der Umschlagsfarben	[H ⁺]-Konzentrationen nach Fells	[H ⁺]-Konzentrationen Handa
Phenolphthalein	0.133 Min. (farblos)	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{-7.8} \text{ (rot)} \\ 10^{-7.5} \text{ (farblos)} \end{array} \right.$	
Lackmus . . .	1.25 Min. (viol. Zwischenf.) [120 Min. (rein rot)]	$\left\{ 10^{-6.97} \text{ (Mischf.)} \right.$	
Methylrot . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ Min. (erste deutliche} \\ \text{Farbänderung)} \\ 10.2 \text{ Min. (Mischfarbe)} \end{array} \right.$	—	$10^{-6.7}$ (gelb)
Cyanin	13 Min. (farblos)	—	$10^{-6.4}$ (Mischf.)
<i>p</i> -Nitrophenol	31.2 Min. (farblos)	—	$10^{-6.3}$ (farblos)
Methylorange .	Mehrere Stunden	$10^{-6.1}$ (farblos)	
		$\left\{ \begin{array}{l} 10^{-5.2} \text{ (gelb)} \\ 10^{-4.1} \text{ (orange)} \end{array} \right.$	

Trägt man (Fig 1) die Logarithmen der Umschlagszeiten als Abszissen, die Logarithmen der den Umschlägen nach Fels entsprechenden H^+ -Konzentrationen als Ordinaten auf, so erhält man für die Umschlagspunkte von Phenolphthalein, Lackmus und *p*-Nitrophenol eine streng gerade Linie.



Figur 1.

Es lassen sich daher die in das System noch nicht eingereihten Indicatoren Methylrot und Cyanin ebenfalls auf ihre Empfindlichkeit quantitativ charakterisieren.

Man findet durch lineare Interpolation für Methylrot die erste Änderung der Alkalifarbe bei $[H^+] = 10^{-6.65}$, die charakteristische Zwischenfarbe bei $[H^+] = 10^{-6.4}$. Cyanin wird entfärbt bei einer Wasserstoffion-Konzentration $[H^+] = 10^{-6.3}$.

Der Versuch hat also nicht nur die von Fels gefundene Indicatoren-Reihenfolge aufs beste bestätigt, es ergaben sich auch quantitativ die Umschlagskonzentrationen für Methylrot und Cyanin. Das Methylrot¹⁾ folgt somit in seiner Empfindlichkeit unmittelbar dem Lackmus, wenn man auf die erste Änderung der dem alkalischen Gebiet charakteristischen Farbe achtet. Das Cyanin ist nur wenig unempfindlicher als Methylrot, und liegt dem idealen Neutralpunkt noch weit näher als *p*-Nitrophenol oder Methylorange.

Versuch II.

Es wurden die Zeitversuche so durchgeführt, daß auf 50.0 ccm Wasser 10 Tropfen 0.2-*n*. Barytlauge und 1.0 ccm Methylformiat zugesetzt wurden.

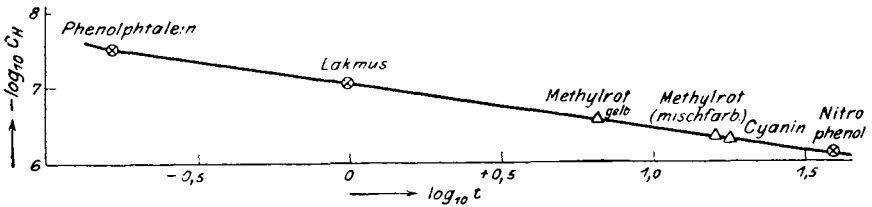
Die Versuche bestätigen wiederum die Reihenfolge von Fels und ergaben für Methylrot und Cyanin nahe die Zahlen des ersten Versuchs.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II und Fig. II ganz wie bei Versuch I wiedergegeben.

¹⁾ Diese Berichte 41, 3905 [1908]; das betreffende Präparat hatte der Entdecker dieses Indicators, Rupp, freundlichst zur Verfügung gestellt.

Tabelle II. $t = 14^{\circ}$.

Indicator	Zeiten bis zur Erreichung der Umschlagsfarben	[H ⁻]-Konzentrationen nach Fels	[H ⁻]-Konzentrationen Handa
Phenolphthalein	0.166 Min. (farblos)	$10^{-7.5}$ (farblos)	
Lackmus . . .	1.0 Min (viol. Zwischenf.) [90 Min. (rein rot)]	$10^{-6.97}$ (Mischf.)	
Methylrot . . .	6.5 Min. (erste deutliche Farbänderung)		$10^{-6.5}$ (gelb)
	16.5 Min. (Mischf.)	---	$10^{-6.3}$ (Mischf.)
Cyanin . . .	17.5 Min. (farblos)	---	$10^{-6.3}$ (farblos)
<i>o</i> -Nitrophenol	39.0 Min. (farblos)	$10^{-6.1}$ (farblos)	



Figur 2.

Etwas weniger genau verliefen die Versuche mit Tropäolin. Setzt man zu einer ziemlich stark alkalischen Tropäolin- und zu einer gleich starken Phenolphthaleinlösung gleichzeitig dieselbe Menge Methylformiat, so kann man meistens deutlich erkennen, wie die erste Nuancenänderung beim Tropäolin unmittelbar vor der Entfärbung des Phenolphthaleins stattfindet. Die Fels'sche Charakterisierung des Tropäolins ($H^- = 10^{-11.2}$) wird also qualitativ bestätigt. Eine quantitative Einordnung konnte nicht erzielt werden, weil einerseits die Umschlagszeiten für Tropäolin und Phenolphthalein einander zu nahe liegen, und weil andererseits Tropäolin ein, wie ich mich überzeuge, nicht momentan ansprechender Indicator ist.

Bei einer Reihe von Versuchen wurden die Leitfähigkeitsänderungen in schwach alkalischen Methylformiatlösungen zeitlich verfolgt. Die gewonnenen Resultate waren aber nicht geeignet, die H⁻-Konzentrationen für die einzelnen Indicatorumschläge genügend scharf zu bestimmen; ohne Zusatz von Alkali ist dies bekanntlich, jedoch nur bei Benutzung besonderer Vorsichtsmaßregeln, möglich¹⁾.

Den HHrn. Professoren Nernst und Sand spreche ich für die Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

¹⁾ Wijs, Zeitschr. f. physikal. Chem. 12, 514 (1893).