

Der Gebrauch von Farbindicatoren

Ihre Anwendung in der Neutralisationsanalyse
und bei der colorimetrischen Bestimmung
der Wasserstoffionenkonzentration

von

Dr. I. M. Kolthoff

Konservator am Pharmazeutischen Laboratorium
der Reichs-Universität Utrecht

Dritte Auflage

Mit 25 Textabbildungen
und einer Tafel



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1926

ISBN 978-3-662-27675-4

ISBN 978-3-662-29165-8 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-29165-8

Softcover reprint of the hardcover 3rd edition 1926

werden ihre Eigenschaften und ihre Verwendungsmöglichkeiten zur quantitativen p_H -Bestimmung diskutiert. Endlich habe ich im siebenten Kapitel einen kurzen theoretischen Überblick über die Ursachen des Farbumschlages gegeben. Hantzsch hat aus seinen zahlreichen, wichtigen Versuchen gefolgert, daß die alte Theorie von Wilhelm Ostwald bestimmt unrichtig ist. Da aber die Ostwaldsche Theorie vom didaktischen Standpunkt aus so viele Vorteile bietet, habe ich seine Definition so weit abgeändert, daß sie nicht mehr der Ansicht von Hantzsch widerspricht. Die Auffassung von Julius Stieglitz kam hier sehr gelegen.

Diese Arbeit erhebt keinen Anspruch darauf, lückenlos alles aufzuzählen, was von den Farbindicatoren bekannt ist. Besonders habe ich das organisch-chemische Gebiet völlig außer Betracht gelassen, da die ausgezeichnete Monographie von Thiel, „Der Stand der Indicatorenfrage (1912)“, fast ausschließlich diesem Gegenstande gewidmet ist. Vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus sind die Indicatoren durch Niels Bjerrum in seinem ausgezeichneten Werke „Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen (1914)“ eingehend behandelt. Dieser Arbeit im besonderen hat Verfasser viel zu verdanken. Die ausgezeichneten Arbeiten von E. B. R. Prideaux, „The rese and Application of Indicators (1918)“, und von W. Mansfield Clark, „The Determination of Hydrogen Ions (1920)“ kam erst in meine Hände, als das Manuskript bereits druckfertig war. Wo es nötig war, sind jedoch die Auffassungen dieser letzteren Autoren berücksichtigt. Besonders in der Literaturübersicht des fünften Kapitels wurde die vollständige Liste von Clark dankbar benutzt.

Ich habe mich in der vorliegenden Arbeit bemüht, die praktische Anwendung der Farbindicatoren in den Vordergrund zu stellen, ohne dabei jedoch die theoretischen Begründungen zu vergessen. Hoffentlich habe ich hiermit mein Ziel erreicht, allen denjenigen, die häufiger Farbindicatoren bei Titrationen oder colorimetrischen Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration benutzen, einen praktischen Leitfaden zu geben, ohne sie allzuviel mit schwierigen physikalisch-chemischen Ableitungen zu plagen.

Utrecht, im September 1921.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Das stets zunehmende Interesse für die Untersuchung der Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration sowohl in Fragen der wissenschaftlichen wie auch der angewandten Chemie, zumal in der Biochemie und Bakteriologie, ließ annehmen, daß die erste Auflage dieses Büchleins einem Bedürfnis entgegenkam, weil darin u. a. das einfache colorimetrische Verfahren zur Bestimmung der H-Ionenkonzentration ausführlich behandelt war. Aus der günstigen Aufnahme in den verschiedenen Fachblättern und dem raschen Absatz der ersten Auflage geht hervor, daß das Büchlein in der Tat sich vielen als nützlich erwiesen hat.

Da die Einteilung des Stoffes in der Praxis zu genügen schien, habe ich dieselbe bei der Bearbeitung der zweiten Auflage unverändert gelassen. Im übrigen sind im Text nur wenige Änderungen, dafür aber um so mehr Ergänzungen angebracht worden, von denen die wichtigsten hier aufgezählt seien:

Im ersten Kapitel wird eine graphische Darstellung angegeben, aus der man ohne weiteres $[H^+]$ aus p_H und umgekehrt ableiten kann. Ferner wurde eine andere graphische Darstellung von Schoorl übernommen, auf der der Dissoziationsgrad einer Säuren- oder Basenlösung bei bekannter Dissoziationskonstante und Konzentration abzulesen ist.

Bei der Hydrolyse wird auch die der sauren Salze behandelt, während bei den Säuren auch die Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration von zweibasischen Säuren angegeben wird. Bei der Besprechung der Pufferwirkung habe ich die wichtigen Betrachtungen von Donald D. van Slyke verarbeitet und die Stärke der Pufferwirkung quantitativ in der Pufferkapazität ausgedrückt.

Schließlich ist am Ende bei der Behandlung der Neutralisationskurven auch die eines Gemisches zweier Säuren mit abweichenden Dissoziationskonstanten besprochen worden.

Im zweiten Kapitel ist eine besonders ausführliche Besprechung der wichtigsten Eigenschaften von Farbindicatoren vorgenommen worden, wobei, soweit möglich, auf die bekannten

Tabellen von Schulz und Julius verwiesen ist. Wiederholt findet man nämlich, daß ein Farbstoff, der gleichzeitig als Indicator gebraucht wird, unter verschiedenen Bezeichnungen in den Verkehr gebracht wird. Es schien daher wünschenswert, eine kurze Beschreibung der Indicatoren zu besitzen, so daß man feststellen kann, ob man ein gutes Erzeugnis in den Händen hat. Ferner wird die Veränderung in der Empfindlichkeit der Indicatoren bei höheren Temperaturen ausführlich behandelt, während in einem besonderen Abschnitt das Verhalten der Indicatoren in alkoholischer Lösung besprochen wird.

Im dritten Kapitel ist besonders auf die Anwendung der Sulfophthaleine von Clark und Lubs Bezug genommen, während in einem besonderen Abschnitt die Titration eines Gemisches zweier Säuren bzw. Basen mit sehr abweichenden Dissoziationskonstanten behandelt wird.

Das vierte Kapitel, in dem die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration auseinandergesetzt ist, ist in allen Unterteilen ausführlich durchgearbeitet.

Auch im fünften Kapitel sind verschiedene Zusätze über die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration auf den verschiedenen Gebieten der Chemie gemacht worden. An Hand einzelner Beispiele ist die Bedeutung auf den verschiedenen Gebieten erläutert, während sonst auf das Schrifttum verwiesen ist.

Bei dem Kapitel über Indicatorpapiere habe ich einige neue Papiere hinzugefügt.

Am Schluß wurde das Verzeichnis der Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen ergänzt. Im besonderen mache ich darauf aufmerksam, daß die Werte für die Dissoziationskonstanten vieler Alkaloide, die in der ersten Auflage angegeben waren, durch neue ersetzt sind. Bei einer vorgenommenen Untersuchung zeigte sich nämlich, daß die meisten in der Literatur angegebenen Werte fehlerhaft sind, selbst in bezug auf die Größenordnung.

Auch jetzt bin ich gern wieder bereit, aufbauende Kritik und Äußerungen von Wünschen über weitere Ergänzungen mit Dank entgegenzunehmen.

Utrecht, im Juli 1923.

Der Verfasser.

Vorwort zur dritten Auflage.

Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration in der reinen und angewandten Chemie wird jetzt wohl allgemein anerkannt (und zum Teil übertrieben!). Weil die colorimetrische Methode die einfachste p_H -Bestimmung ist, so nimmt es nicht wunder, daß sie für praktische Zwecke ganz allgemein angewendet wird. Eine Folge davon ist, daß auch dauernd wieder neue Arbeiten auf diesem Gebiete erscheinen, in denen man die Technik verbessert, nach neuen Indicatoren sucht, Fehlerquellen aufspürt usw. Es war daher nötig, die seit 1923 erschienenen Abhandlungen auf diesem Gebiete anzuführen und, soweit nötig, kritisch zu besprechen. Ich bin dabei auf möglichste Kürze bedacht gewesen, damit das Buch nicht zu viel an Umfang zunimmt und dadurch an praktischer Brauchbarkeit verliert.

Ich habe daran gedacht, die modernen Anschauungen über die Dissoziation von starken Elektrolyten aufzunehmen und die Aktivität der Ionen eingehend zu besprechen, habe es jedoch unterlassen, weil der Ausbau der Theorie noch nicht ganz abgeschlossen ist, und so wertvoll sie auch sein mag, für unsere praktischen Ableitungen doch keine ausschlaggebende Rolle spielt. Im Anfang des ersten Kapitels habe ich eine kurzgefaßte Zusammenstellung der neuen Theorie unter Hinweis auf das Schrifttum gegeben.

Ich habe es für erwünscht gehalten, ein neues Kapitel über „Ampholyte“ hinzuzufügen (2 Kap.). Da sich ergeben hat, daß dieses Büchlein besonders von Physiologen und Bakteriologen verwendet wird, und weil diese Untersucher immer mit amphoterer Substanzen zu arbeiten haben, so schien mir eine Besprechung der Eigenschaften dieser Substanzen vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus erwünscht. Übrigens sind in den verschiedenen Kapiteln wieder verschiedene Änderungen angebracht worden. Im Kapitel über den Farbumschlag von Indicatoren sind auch die neuen Indicatoren von Barnett Cohen besprochen. Das Kapitel über „Die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoff-

ionenkonzentration“ ist bedeutend erweitert worden (u. a. ist eine neue Reihe von Puffermischungen aufgenommen worden, welche ohne eingestellte Säure oder Lauge hergestellt werden können; die Keilmethode ist eingehender besprochen; die Erweiterung der Methode von Michaelis durch Bresslau ist angegeben; die spektrophotometrische Methode zur p_{H} -Bestimmung ist kurz beschrieben [u. a. Thiel]; der Säurefehler, Hydrolysefehler und besonders der Salzfehler sind sehr eingehend besprochen [auch bei geringem Elektrolytgehalt]; bei der Behandlung des Alkoholfehlers sind die Ergebnisse der neueren Untersuchungen von Michaelis und Mizutani erwähnt usw.).

Gern hätte ich ferner das Kapitel „Praktische Anwendung der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration“ ausführlicher behandelt, habe jedoch davon abgesehen, um das Buch nicht zu umfangreich werden zu lassen. Die Literaturübersicht indes ist bis jetzt vervollständigt worden.

Am Schlusse ist ein Autoren- und Sachverzeichnis neu hinzugefügt worden.

Auch jetzt wird es mir wieder angenehm sein, aufbauende Kritik und Äußerungen von Wünschen über weitere Ergänzungen mit Dank entgegen nehmen zu können.

Utrecht, im August 1926.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Kapitel.

Die Neutralisationsanalyse.	1
1. Die Grundlage der Neutralisationsanalyse	1
2. Die Reaktion einer Flüssigkeit	3
3. Säuren und Basen	6
4. Die Hydrolyse von Salzen	14
5. Die Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration und des Hydrolysegrades	15
6. Die Hydrolyse bei höheren Temperaturen	22
7. Die Reaktion in einem Gemisch einer schwachen Säure mit ihrem Salze. Die Puffergemische oder Regulatoren	23
8. Die Pufferkapazität und der Pufferindex	25
9. Die Neutralisationskurven	32
Literaturverzeichnis zum ersten Kapitel	40

Zweites Kapitel.

Die amphoteren Substanzen. Ampholyte	41
1. Allgemeine Eigenschaften von amphoteren Substanzen	41
2. Die Reaktion einer Ampholytlösung	42
3. Der isoelektrische Punkt einer Ampholytlösung	45
4. Die Neutralisationskurven von Ampholyten	49
5. Die Zwitterionen. Die Theorie von N. Bjerrum	50
6. Die Vorteile der Annahme von Zwitterionen	54
7. Das Gleichgewicht zwischen Aminosäuren und Zwitterionen	55
Literaturverzeichnis zum zweiten Kapitel	56

Drittes Kapitel.

Der Farbumschlag der Indicatoren	56
1. Begriffserklärung	56
2. Farbumschlag und Intervall der Indicatoren	57
3. Die wichtigsten Eigenschaften der Indicatoren	63
4. Die Einteilung der Indicatoren	76
5. Der Einfluß der Indicatorenkonzentration auf das Umschlags- gebiet	78
6. Der Einfluß der Temperatur auf das Umschlagsgebiet der Indi- catoren	85
7. Der Einfluß von Alkohol auf die Empfindlichkeit der Indicatoren	92
Literaturverzeichnis zum dritten Kapitel	104

Viertes Kapitel.

Anwendung der Indicatoren in der Neutralisationsanalyse	
1. Die praktisch brauchbaren Indicatoren	105
2. Der Titrerexponent	106
3. Die Neutralisation starker Säuren mit starken Basen	110
4. Die Neutralisation schwacher Säuren mit starken Basen	113
5. Der Titrerfehler	114
6. Die Neutralisation einer schwachen Base mit einer starken Säure	117
7. Die Neutralisation von mehrbasischen Säuren oder mehrsäurigen Basen	118
8. Die Titration eines Gemisches einer mittelstarken Säure mit einer schwachen Säure oder eines entsprechenden Basengemisches	122
9. Die Neutralisation schwacher Säuren mit schwachen Basen	126
10. Die Titration von gebundenem Alkali in dem Salze einer schwachen Säure und Titration einer gebundenen Säure in dem Salze einer schwachen Base	127
11. Die Titration von normalen Säuren oder normalen Basen	130
Literaturverzeichnis zum vierten Kapitel	131
Anhang zum vierten Kapitel	132

Fünftes Kapitel.

Die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration	
1. Die Grundlage des Verfahrens	135
2. Die Vergleichslösungen	135
3. Die Ausführung der Bestimmung	151
4. Die Messung ohne Puffergemische.	155
5. Die spektrophotometrische p_H -Bestimmung	171
6. Gefärbte Lösungen	174
7. Die Fehlerquellen bei der colorimetrischen Bestimmung	177
8. Der Einfluß neutraler Salze	181
9. Der Einfluß von Proteinstoffen und ihren Abbauprodukten	191
10. Der Einfluß der Temperatur	194
11. Der Alkoholfehler	195
Literaturverzeichnis zum fünften Kapitel	200

Sechstes Kapitel.

Die praktische Anwendung der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration	
1. Wasser	202
a) Destilliertes Wasser	202
b) Trinkwasser	203
c) Meerwasser	209
d) Mineralwässer	209
e) Abwasser	210

2. Die Bestimmung der Dissoziationskonstante von Säuren und Basen und Prüfung von Säuren auf saure oder basische Verunreinigungen	211
3. Die Hydrolysekonstante	215
4. Die Untersuchung von Salzen auf sauer oder basisch reagierende Verunreinigungen	216
5. Die Höchstbeständigkeit von Carbonsäureresten	219
6. Die geringste Löslichkeit von Ampholyten	220
7. Die geringste Löslichkeit von schwer löslichen Elektrolyten	220
8. Der Gerbevorgang	221
9. Die Bodenuntersuchung	222
10. Die Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln	222
11. Die Zuckerindustrie	226
12. Die Pharmazie	227
Literaturverzeichnis zum sechsten Kapitel	229

Siebentes Kapitel.

Die Indicatorpapiere	236
1. Die Anwendung der Indicatorpapiere	236
2. Die Empfindlichkeit der Papiere	237
3. Die Bestimmung der H-Ionenkonzentration mit Indicatorpapieren	243
4. Die Capillarerscheinungen bei Reagenspapieren	245
5. Die Bereitung der Papiere	246
6. Die Empfindlichkeitsgrenze von Indicatorpapieren	249
Literaturverzeichnis zum siebenten Kapitel	249

Achtes Kapitel.

Die Theorie der Indicatoren	250
1. Die Theorien über den Farbumschlag	250
2. Chromophore Theorie	253
3. Der Farbumschlag der Indicatoren nach der chromophoren Theorie	256
4. Eine neue Definition der Indicatoren	257
Literaturverzeichnis zum achten Kapitel	265
Tabelle I. Das Ionenprodukt (Dissoziationskonstante) von Wasser bei verschiedenen Temperaturen	267
„ II. Der mittlere Dissoziationsgrad von Salzen bei 18° (für die Berechnung des Hydrolysegrades)	267
„ III. Die Dissoziationskonstanten der wichtigsten Säuren und Basen	268
„ IV. Das Umschlagsgebiet von Indicatoren	274
Namenverzeichnis	276
Sachverzeichnis	279