

kundung des geologischen Aufbaues voraus. Es lassen sich aber ebensogut Komplexe mit leichten Salzen, wie Erze oder schwere Metalle ermitteln, die Störungen von Schwerkraftverteilung verursachen.

Auch die Radioaktivität der Stoffe⁵⁾ wird seit einigen Jahren der technischen Geologie herangezogen. Die betreffenden Apparate zur Messung der radioaktiven Strahlungen zum Beispiel bei Gasausströmungen und Emanationen an der Erdoberfläche geben Aufschluß über den Zustand des Innern der Erde und den Aufbau der Gebirge, die sowohl zur Auffindung von Verwerfungen und Störungen wie vom Vorhandensein von Bodenschätzen führen. Insonderheit werden sie dort angewandt, wo der tiefere Untergrund unter Deckgebirgsschichten in großer Mächtigkeit dem Auge des Geologen verborgen sind.

Der ungeheure Vorteil dieser Untersuchungsmethoden liegt darin, daß man nicht mehr wie früher ins Ungewisse hinein kostspielige Bohrungen, Schächte, Stollen und dergleichen, zur Aufsuchung von Wasser, nutzbaren Lagerstätten und sonstigen Erdschichten ansetzt. Wenn heute irgendein Projekt im Berg-, Tief- und Wasserbau oder sonstwo in Angriff genommen werden soll, bei dem die Bodenbeschaffenheit des dem menschlichen Auge verborgenen tieferen Untergrund eine Rolle spielt, so greift man zuvor zu einem der vorbenannten „Schlüssel der Erde“. Hierbei wird nicht nur Zeit und Geld, sondern auch mancherlei Überraschung erspart werden können.

[A. 185.]

Entwicklung und Bedeutung des p_H -Begriffes.

Von FRIEDRICH MÜLLER.

Institut für Elektrochemie der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 30. Juni 1926.)

Nicht alle Praktiker, welche genötigt sind, Messungen der Wasserstoffionenkonzentration bzw. des Wasserstoffexponenten auszuführen, sind über die Theorie dieser Messungen und ihre Bedeutung ganz im klaren. Dies ist zum Teil auf einen Mangel an kurzen allgemeinorientierenden Abhandlungen, welche nicht allzuviel als bekannt voraussetzen, zurückzuführen. Es gibt zwar eine Reihe ausgezeichnete Monographien über dieses Gebiet⁶⁾, doch sind die meisten von ihnen von bestimmten Gesichtspunkten aus für einen besonderen Zweck geschrieben, und für viele in der Praxis stehende Herren ist oft schon der Zeitmangel ein Hinderungsgrund, aus diesen Monographien einen richtigen Überblick über die Entwicklung dieses Gebiets zu gewinnen. Von diesem Standpunkt aus soll die vorliegende Abhandlung, die sich zudem auch besonders mit der viel zu wenig beachteten Bedeutung des Wasserstoffexponenten für die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrationen befaßt, betrachtet werden.

Die besondere Stellung, welche die H^+ - und OH^- -Ionen des Wassers einnehmen, ist begründet einmal in ihrer großen Affinität zueinander, zum andern darin, daß sie die Ionen des häufigsten Lösungsmittels, des Wassers, selbst sind. Für letzteres gilt die bekannte Beziehung

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

([Konzentration] **) immer in Mol pro Liter), K_w , das

⁵⁾ Vgl. P. Ludewig und H. Witte, Radioaktive Messungen im Quellgebiet von Brambach, Ztschr. f. Geophysik, 2. Jahrg., 1924, H. 2/3, S. 70–77.

⁶⁾ s. Literaturangabe am Schluß der Abhandlung.

^{**)} Über „Aktivität“ s. w. u., über die Hantzschsche Auffassung des Wasserstoffions s. z. B. Z. Elektroch. 29, 221 [1923].

Ionenprodukt (Ionisierungskonstante) des Wassers, beträgt bei 22° rund 1×10^{-14} , bei 100° den etwa 60fachen Wert¹⁾. Der außerordentlich klein erscheinende Zahlenwert von K_w ist übrigens sehr scharf definiert, wenn man bedenkt, daß in reinem Wasser immer noch $6.2 \times 10^{10} = 62$ Milliarden Wasserstoffionen enthalten sind.

In jeder wässrigen Lösung, gleichgültig ob reines Wasser, Salz, Base oder Säure, sind gleichzeitig H^+ - und OH^- -Ionen vorhanden, eine stark saure Lösung enthält nur sehr wenig OH^- -Ionen, eine stark basische nur sehr wenig H^+ -Ionen, immer aber gilt die obige Beziehung, daß das Produkt beider, eben K_w , eine Konstante ist. In reinem Wasser ist die Menge der H^+ -Ionen gleich der der OH^- -Ionen, also nach obiger Gleichung gleich je 10^{-7} , diesen Punkt bezeichnet man als den wahren Neutralpunkt. Um die Bezeichnung sauer und alkalisch einwandfrei zu definieren, kann man festsetzen, daß eine Lösung sauer ist, wenn $[H^+]$ größer als $[OH^-]$, d. h. größer als 10^{-7} ist; basisch, wenn das Umgedrehte der Fall ist, also $[OH^-] > [H^+] > 10^{-7}$. Nun hat schon 1904 Friedenthal²⁾ den praktischen Vorschlag gemacht, die Reaktion einer wässrigen Lösung immer durch ihre $[H^+]$ anzugeben, auch dann, wenn die Lösung alkalisch reagiert. Wenn man $[H^+]$ kennt, kann man ja stets $[OH^-]$ aus dem Ionenprodukt des H_2O berechnen. Eine weitere Vereinfachung führte Sørensen³⁾ ein, welcher vorschlug, die Reaktion einer Lösung nicht durch die $[H^+]$, sondern durch den negativen dekadischen Logarithmus der $[H^+]$ (negativ deshalb, um immer positive Werte zu erhalten) auszudrücken, und diese Größe den Wasserstoffexponenten p_H nannte. Es ist also:

$$p_H = -\log [H^+] \quad \left(= \log \frac{1}{[H^+]} \right) \quad [H^+] = 10^{-p_H}$$

Entsprechend würde sich übrigens ergeben:

$$p_{OH} = -\log [OH^-]; \quad p_{Kw} = -\log K_w$$

In dieser Bezeichnungsweise würde also die Gleichung für das Ionenprodukt des Wassers lauten:

$$p_H + p_{OH} = p_{Kw} = 14$$

In reinem Wasser ist $p_H = p_{OH} = 7$ Charakteristikum der neutralen Reaktion. Bei saurer Reaktion ist $p_H < p_{OH} < 7$, bei alkalischer Reaktion $p_H > p_{OH} > 7$. Je kleiner also der Wasserstoffexponent, um so saurer ist die Flüssigkeit. Wird der Wasserstoffexponent um 1 größer, so heißt das also, daß die Wasserstoffionenkonzentration um zehnmal kleiner wird. Die Einführung von p_H statt $[H^+]$ ist besonders für graphische Darstellungen von Vorteil, ebenso, wie wir noch sehen werden, für die Berechnung potentiometrischer Messungen⁴⁾.

Die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ oder der Wasserstoffexponent p_H in rein wässrigen Lösungen von schwachen oder mittelstarken Säuren HS oder Basen BOH lassen sich einfach berechnen. Bei einer Säure HS z. B. liefert unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in einer reinen Säurelösung $[H^+] = [S^-]$, die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes sofort die Beziehung:

$$[H^+] = \sqrt{K_{HS} \cdot [HS]} \quad \text{oder} \quad p_H = \frac{1}{2} p_{HS} - \frac{1}{2} \log HS$$

wo K_{HS} die Dissoziationskonstante, p_{HS} deren negativen dekadischen Logarithmus bedeuten. $[HS]$ ist die Konzentration der undissoziierten Säure.

Ist der Dissoziationsgrad α bekannt, dann ist ja $[HS] = c(1 - \alpha)$, wo c die molekulare Gesamtkonzentration der Säure bedeutet. Dann wird also:

$$[H^+] = \sqrt{K_{HS} \cdot c(1 - \alpha)}$$

Bei schwachen Säuren kann man für die Konzentration des undissoziierten Anteiles $[HS]$ die Gesamtkonzentration c einsetzen, weil durch die geringe Dissoziation die Gesamtkonzentration c praktisch nicht verändert wird. Dann vereinfacht sich also die obige Gleichung zu

$$[H^+] = \sqrt{K_{HS} \cdot c}$$

In der Bezeichnungsweise der Exponenten geschrieben, lautet diese Gleichung:

$$p_H = \frac{1}{2} p_{HS} - \frac{1}{2} \log c$$

Ganz entsprechende Ableitungen gelten für Basen, bei denen man auf dem gleichen Wege erst $[OH^-]$ und dann aus dem Ionenprodukt des H_2O $[H^+]$ berechnet bzw. p_{OH} und p_H ⁵⁾.

Bei den Salzlösungen muß man bekanntlich deren Hydrolyse in Betracht ziehen. Zur Berechnung von $[H^+]$ bzw. p_H lassen sich hier unter gewissen vereinfachenden Annahmen Hydrolysenformeln aufstellen, wie dies z. B. Bjerrum⁶⁾ getan hat und auf die hier nur hingewiesen werden soll. Wichtig ist jedenfalls, daß der Wasserstoffexponent einer Salzlösung abhängig ist von dem Hydrolysegrad des betreffenden Salzes bei der betreffenden Konzentration.

Außerdem wichtig und zugleich einfach ist die Berechnung von p_H in den sogenannten Puffergemischen⁷⁾ (Regulatoren), Gemischen von schwachen Säuren oder Basen mit ihren Alkalisalzen. Diese Puffermischungen dienen zur Herstellung von wohldefinierten widerstandsfähigen p_H -Lösungen. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf eine Lösung einer schwachen Säure im Gemisch mit ihrem Alkalisalz, das wir zur Vereinfachung als praktisch völlig dissoziiert ansehen können, liefert nach einer kleinen Umformung die Beziehung:

$$[H^+] = \frac{K[HS]}{[S']} \quad (K = \text{Dissoziationskonstante der Säure HS}).$$

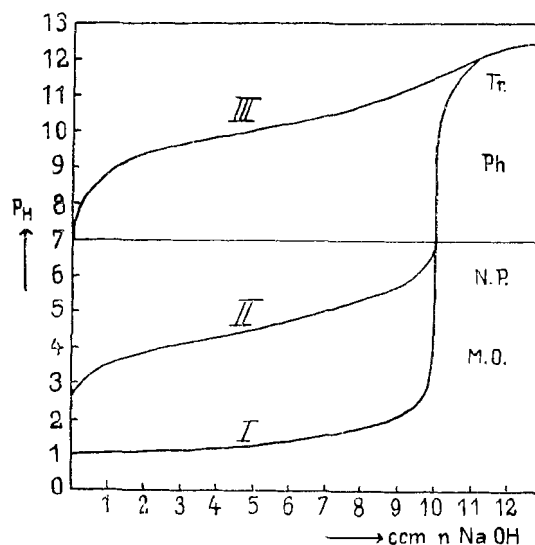
Nun ist hier in dem Puffergemisch $[HS]$, d. h. die Konzentration der undissoziierten Säure gleich der Konzentration der gesamten freien Säure, weil ja deren Dissoziation sehr geringfügig ist. Die Konzentration $[S']$ der Säurenionen ist praktisch gleich der Konzentration des Salzes, weil dieses als praktisch völlig dissoziiert anzusehen ist und demgegenüber die wenigen Ionen S' , die aus der schwachen Säure stammen, vernachlässigt werden können. Dann wird also:

$$[H^+] = K \frac{C_{\text{Säure}}}{C_{\text{Salz}}}, \quad \left(\begin{array}{l} C_{\text{Säure}} = \text{Gesamtkonzentration der Säure} \\ C_{\text{Salz}} = \text{Gesamtkonzentration des Salzes} \end{array} \right)$$

Dies ist allerdings nur eine Näherungsformel, weil die bei ihrer Aufstellung gemachten Annahmen nicht streng zutreffen, sie ist aber eben als Näherungsformel außerordentlich praktisch. Die obige Formel (die übrigens für den Fall, daß $C_{\text{Säure}} = C_{\text{Salz}}$, d. h. beide in äquivalenten Mengen vorliegen, in $[H^+] = K$ übergeht) zeigt, daß $[H^+]$ in den Puffergemischen in erster Linie von dem Verhältnis von Säure und Salz abhängig ist, nur wenig aber von der absoluten Menge derselben. Durch geringe Mengen starker Säure wird $[H^+]$ bzw. p_H des Puffergemisches nur sehr wenig geändert, denn das Ansteigen von $C_{\text{Säure}}$ wird durch die Abnahme von C_{Salz} kompensiert, ebenso ist das Puffergemisch gegen Reaktionsänderung durch Basenzusatz wenig empfindlich. So werden also zum Beispiel geringe Mengen Alkali, die vom Glase aufgenommen werden, oder Kohlensäure aus der Atmosphäre, keinen merklichen Einfluß auf den p_H -Wert der Puffer ausüben. Würde man dagegen Lösungen geringer H^+ - oder OH^- -Konzentration einfach durch entsprechendes Verdünnen von konzentrierten Lösungen starker Säuren oder Basen herstellen, so kann deren p_H -Wert durch Spuren Alkali oder

Kohlensäure bereits um mehrere Einheiten geändert werden. Durch Verdünnen der Puffergemische mit Wasser wird ihr p_H -Wert ebenfalls wenig geändert, allerdings ihr Pufferungsvermögen, d. h. ihre Widerstandskraft gegen Fremdstoffe, vermindert. Die besten Puffergemische erhält man durch Vermischen äquivalenter Mengen Säure und Salz, dann war ja $[H^+] = K_{HS}$ oder $p_H = p_{HS}$; die Grenze für das Verhältnis $C_{\text{Säure}}$ zu C_{Salz} ist 1:100 oder 100:1. Zur Herstellung von Standard-Pufferlösungen, die übrigens, wie wir sehen werden, die Grundlage der colorimetrischen Bestimmung von p_H bilden, und deren p_H -Wert potentiometrisch nachgeprüft wird, wird man natürlich solche Säuren und Salze heranziehen, die im höchsten Reinheitsgrade zu erhalten sind. Solche Puffergemischreihen über ein möglichst großes p_H -Intervall sind von verschiedenen Forschern in sorgfältigster Weise hergestellt und geprüft worden⁸⁾.

Will man also irgendeiner Lösung eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration erteilen, d. h., will man die $[H^+]$ dosieren, so setzt man einfach ein Puffergemisch mit dem verlangten p_H -Wert zu. Die genaue Bestimmung von p_H geschieht nun entweder colorimetrisch oder potentiometrisch.



Hier muß etwas für die Theorie der acidimetrischen und alkalimetrischen Titrationen sehr wichtiges eingeschaltet werden. Die Acidität einer Lösung wird durch mehrere Größen definiert, die bis in die Jetztzeit hinein vielfach nicht scharf genug auseinandergehalten worden sind. Man unterscheidet zwischen der sogenannten aktuellen Acidität, diese ist identisch mit $[H^+]$ bzw. p_H , und der sogenannten Titrationsacidität, diese ist ein Maß für das Laugenbindungsvermögen der betreffenden Lösung. Zum besseren Verständnis wollen wir hier einmal den Fall betrachten, daß wir Säuren verschiedener Stärke mit Natronlauge titrieren und die Titration graphisch darstellen, indem wir in einem Koordinatensystem auf der Abszisse die verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge, auf der Ordinate die jeweiligen herrschenden p_H -Werte auftragen. Dann erhalten wir bei den drei Säuren, Salzsäure, Essigsäure, Phenol, das beistehende Kurvenbild⁹⁾. Die Auswertung dieser Kurven ist für acidimetrische Titrationen von großer Bedeutung. Zunächst lehrt ein Blick auf die Kurven die Notwendigkeit, den Endpunkt der Titration nicht mit der „neutralen Reaktion“ zu identifizieren, sondern scharf zu unterscheiden zwischen Neutral- und „Äquivalenzpunkt“. Der Neutralpunkt ist

charakterisiert durch die neutrale Reaktion, in ihm ist $p_H = p_{OH} = 7$. Der Äquivalenzpunkt ist identisch mit dem Titrations-Endpunkt, er ist dann erreicht, wenn genau äquivalente Mengen Lauge und Säure zusammengebracht worden sind, im Kurvenbild liegt dieser Äquivalenzpunkt in der Mitte des senkrechten Kurventeils der betreffenden Titrationskurve. p_H des Äquivalenzpunktes ist nun offenbar bestimmt durch die Hydrolyse des bei der Titration gebildeten Salzes. Nur im Falle der Titration starker Basen mit starken Säuren fallen Neutral- und Äquivalenzpunkt zusammen. Die wichtige Frage ist nun: wie erkennt man den Äquivalenzpunkt, auf den es uns zur Ermittlung der Titrieracidität allein ankommt, oder wie muß der „Indicator“ in jedem speziellen Falle beschaffen sein?

Was ist und wie zeigt nun ein Farbstoffindicator einen bestimmten p_H -Gehalt einer Lösung an? Nach unseren heutigen Anschauungen sind die Farbindicatoren am zweckmäßigsten zu definieren als schwache Säuren oder Basen, deren ionogene Form eine andere Farbe und Konstitution besitzt als die Pseudo- oder normale Form. Unter dieser Definition sind am besten die Anschauungen von Ostwald, wonach die Ionen anders gefärbt sind als ihre undissoziierten Moleküle, und von Hantzsch, welcher zeigt, daß der Farbumschlag an eine Konstitutionsänderung geknüpft ist, zu vereinigen***). Der Rahmen dieser kurzen Abhandlung erlaubt es natürlich nicht, eingehend auf die umfangreiche Indicatortheorie einzugehen, ich will hier nur das Allerwichtigste direkt zum Thema in Beziehung stehende anführen, und zwar unter Zugrundelegung¹⁰⁾ der Ostwaldschen Auffassung, da diese formell wesentlich anschaulicher ist. Der Einfachheit halber¹⁰⁾ wollen wir als Indicator einen einfarbigen, und zwar eine schwache Säure vom Typus $HI \rightleftharpoons I^- + H^+$, annehmen. Aus seinem Dissoziationsgleichgewicht $HI \rightleftharpoons I^- + H^+$, wo HI die saure und I^- die alkalische Form darstellt (man denke dabei als Beispiel an die schwache Säure Phenolphthalein, deren Anion I^- intensiv rot gefärbt ist), folgt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_{HI}}{[H^+]}$$

Ist $K_{HI} = [H^+]$, dann ist auch $[I^-] = [HI]$, d. h. der Indicator ist zur Hälfte in seine alkalische Form übergegangen. Ist $[H^+] > K_{HI}$, dann ist nach obiger Gleichung der Indicator hauptsächlich in seiner sauren Form HI vorhanden, ist $[H^+] < K_{HI}$, dann herrscht die alkalische Form I^- vor. Das Verhältnis der beiden Formen ist nach obiger Gleichung eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration, bei jeder $[H^+]$ ist ein bestimmter Anteil in saurer neben solcher in alkalischer Form vorhanden. Man kann aber nur gewisse Mengen der einen Form neben der anderen erkennen, deshalb ist der „Umschlag“ des Indicators durch bestimmte Gehalte an $[H^+]$ begrenzt. Müssen z. B. 10% der alkalischen Form vorhanden sein, um neben der sauren sichtbar zu sein, dann ist:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{1}{10} = \frac{K_{HI}}{[H^+]} \quad \text{oder} \quad [H^+] = 10 K_{HI} \quad \text{bzw.} \quad p_H = p_{HI} - 1$$

Unter dem Umschlagsintervall eines Indicators versteht man das Gebiet des Wasserstoffexponenten zwischen den beiden Grenzwerten der Wahrnehmbarkeit des Umschlages in p_H -Einheiten, bei den meisten

Indicatoren umfaßt dieses Intervall etwa 2 p_H -Einheiten. Bei den sogenannten neutral- oder gleichempfindlichen Indicatoren liegt das Umschlagsgebiet in der Nähe von $p_H = 7$ (Beispiel Neutralrot); die alkaliempfindlichen Indicatoren schlagen bei saurer Reaktion, also $p_H < 7$, um (Beispiel Dimethylgelb), während bei den säureempfindlichen Indicatoren der Umschlag erst im alkalischen Gebiet, also bei $p_H > 7$, erfolgt (Beispiel Phenolphthalein). Umschlagsintervalle einiger bekannter Indicatoren, s. nachstehende Tabelle.

Indicator	Umschlagsintervall p_H	Umschlag	
		sauer	alkalisch
Thymolsulfonphthalein	1,2—3,8	rot — gelb	
Metbylorange	3,1—4,4	rot — orangegelb	
Methylrot	4,2—6,3	rot — gelb	
Neutralrot	6,8—8,0	rot — gelb	
Thymolblau	8,0—9,6	gelb — blau	
Phenolphthalein	8,2—10,0	farblos — rot	
Thymolphthalein	9,3—10,5	farblos — blau	
Tropäolin O	11,0—13,0	gelb — orangebraun	

Es soll hier nur kurz darauf hingewiesen werden, daß die Lage des Umschlagsintervalls zwar im wesentlichen durch p_H bestimmt, aber noch abhängig von gewissen weiteren Faktoren ist. Wenn man von subjektiven Einflüssen absieht, so hängt die Lage des Umschlagsintervalls noch ab von der Schichtdicke der Lösung, der Temperatur (von dieser deshalb, weil mit ihr das Ionenprodukt des Wassers stark veränderlich ist), von der Indicatorkonzentration und der Konzentration anwesender Neutralsalze. Wichtig ist besonders der Einfluß der letzteren, der im sogenannten Neutralsalzfehler¹¹⁾ der Indicatoren zum Ausdruck kommt. Dieser läßt sich definieren als die Veränderung des Farbtons, den die Gegenwart eines Neutralsalzes bei gleichem p_H -Wert hervorruft. Die Farbe der sauren Indicatoren wird durch Neutralsalze nach der alkalischen, die der alkalischen Indicatoren nach der sauren Seite hin verschoben. Die Deutung dieses interessanten Effekts kann ich hier nur streifen, sie ist möglich auf Grund der neueren Anschauungen über die Dissoziation starker Elektrolyte, wie sie in der sogenannten Ionenaktivitätstheorie zusammengefaßt sind. Diese Theorie¹²⁾ nimmt bekanntlich an, daß die starken Elektrolyte stets vollständig, also zu 100% dissoziiert sind, und daß der mit der Verdünnung veränderliche Dissoziationsgrad nur ein scheinbarer ist, weil die in ionenreichen Lösungen zwischen den Ionen merkbar wirkenden elektrostatischen Kräfte einen Teil der Ionen als undissoziierte Moleküle vortäuschen. In den Formeln des Massenwirkungsgesetzes usw. muß an Stelle der Konzentration der Ionen ihre sogenannte Aktivität a eingesetzt werden, welche zu der Ionenkonzentration c in der Beziehung steht: $a = c f_a$, wo f_a den sogenannten Aktivitätskoeffizienten bedeutet. Dieser erweist sich nun unter anderem abhängig von der Totalkonzentration der Lösung, und nur wenn diese äußerst gering ist, können „Konzentration“ und „Aktivität“ einander gleichgesetzt werden, andernfalls muß man an Stelle der Konzentration die Aktivität einsetzen. So muß man¹³⁾ strenggenommen z. B. an Stelle der oben bei den Puffergemischen entwickelten Formel

$$[H^+] = K \frac{C_{\text{Säure}}}{C_{\text{Salz}}}$$

in stärker neutralsalzhaltigen Lösungen schreiben:

$$a_{H^+} = \frac{K C_{\text{Säure}}}{\text{Aktivität der Säureanionen}} = \frac{K C_{\text{Säure}}}{f_a \cdot C_{\text{Salz}}}$$

***) Die vereinfachende Annahme, daß chemische Umlagerung und Salzbildung der Indicatoren sich praktisch völlig decken, stimmt allerdings manchmal nicht (s. Thiel¹⁷⁾).

†) HI bedeutet selbstverständlich nicht Jodwasserstoff.

Setzt man nun

$$\frac{K}{fa} = K'$$

so wird:

$$a_H = K' \frac{CS_{\text{Säure}}}{CS_{\text{Salz}}}$$

K' bezeichnet man als die reduzierte Dissoziationskonstante, es ist $K' > K$, weil $fa < 1$, und auf diese Weise läßt sich die Neutralsalzwirkung so erklären, als ob die Dissoziationskonstante der schwachen Säure, also z. B. einer Indicatorsäure, durch das Neutralsalz vergrößert worden wäre.

Übrigens sei hier erwähnt, daß, von einzelnen Indicatoren abgesehen, der Neutralsalzfehler bis zu Konzentrationen von 0,1 n hinauf nur relativ kleine Abweichungen bedingt¹⁴⁾.

Der sogenannte Säurefehler¹⁵⁾ eines Indicators besteht darin, daß durch Zusatz eines Indicators, der selbst eine Säure oder Base ist, die Wasserstoffionkonzentration einer Lösung geändert wird, falls diese nicht genügend gepuffert ist.

Schließlich sei noch erwähnt, daß bei der Anwendung von Indicatoren natürlich auch dann Fehler entstehen können, wenn in der zu untersuchenden Lösung Stoffe vorhanden sind, welche mit dem Indicator Verbindungen eingehen können¹⁶⁾, durch welche dessen Dissoziationszustand verändert wird; hierher gehören vor allem Eiweißstoffe.

Nach der eben entwickelten Theorie des Farbumschlages der Indicatoren ist nun ihre Anwendung in der acidimetrischen und alkalimetrischen Titration leicht und schnell verständlich. Sehen wir uns noch einmal die Titrationskurven einer starken, schwachen und sehr schwachen Säure mit Natronlauge an. An Hand dieser Kurven kann man sofort den für die betreffende Titration bestgeeigneten Indicator auswählen. Stehen uns beispielsweise als Indicatoren Methylorange (Umschlagsgebiet $p_H = 3,1-4,4$), p-Nitrophenol (5-7), Phenolphthalein (8,2-10,0) und Tropäolin 0 (11-13) zur Verfügung, so sehen wir sofort, daß wir im Falle der Titration von starker Säure mit starker Base, wo beim Äquivalenzpunkt durch wenige Tropfen Natronlauge p_H von 3 auf 11 emporgeschnellt wird, mit Ausnahme von Tropäolin 0 alle angeführten Indicatoren verwendet werden können, denn der steile Kurventeil durchläuft die Umschlagsgebiete aller dieser Indicatoren. Ein Tropfen Lauge verändert p_H bereits von 5 auf 9, man kann also hier jeden Indicator verwenden, dessen Umschlagsgebiet zwischen 5 und 9 liegt, auch die zwischen 3 und 5, wie Methylorange, geben noch genügende Genauigkeit. — Im zweiten Falle — schwache Säure gegen starke Lauge — liegt der Sprung im Äquivalenzpunkt zwischen 7 und 10, hier kommt also nur Phenolphthalein in Frage, dessen Umschlagsintervall gerade mit dem steilen Kurventeil zusammenfällt. — Im dritten Falle — sehr schwache Säure — kommt man überhaupt nur dadurch zum Ziele, daß man sich eine Vergleichslösung des beim Titrationsendpunkt gebildeten Salzes der entsprechenden Konzentration herstellt, sie mit dem hier allein geeigneten Tropäolin 0 versetzt und die zu untersuchende Lösung, welcher man die gleiche Menge des Indicators zugesetzt hat, bis zur Farbgleichheit mit der Vergleichslösung titriert.

Die angestellten Betrachtungen gelten natürlich ganz analog für Titrationen von Basen. Titriert man z. B. Ammoniak mit Salzsäure in $\frac{1}{1}$ n-Lösung, so liegt der Äquivalenzpunkt etwa bei $p_H = 4,5$. Man wird also einen alkaliempfindlichen Indicator, z. B. Methylrot, an-

zuwenden haben, in dessen Umschlagsgebiet der p_H -Wert des Äquivalenzpunktes fällt.

Der Vollständigkeit halber sei schließlich noch erwähnt, wie man die sogenannte Neutralkapazität einer Lösung, d. h. die Anzahl von Säuren- oder Basenäquivalenten, die zur Erreichung des Neutralpunktes einer Lösung, wo also $p_H = p_{OH} = 7$, notwendig sind, ermittelt. Man versetzt zu dieser Bestimmung eine Pufferlösung von $p_H = 7$ mit einem Indicator, dessen Umschlagsgebiet möglichst nahe bei $p_H = 7$ liegt, z. B. Neutralrot oder Azolithmin, und titriert dann die zu untersuchende Lösung so weit, bis sie denselben Farbton hat wie die Vergleichslösung. Diese Bestimmung besitzt übrigens keinerlei praktische Bedeutung. Der Begriff der „Neutralität“ hat überhaupt zu vielen Unklarheiten Anlaß gegeben. Michaelis beschreibt das an einem drastischen Beispiel. Er sagt: Wenn man fragt, wie weit man eine Säurelösung zu titrieren hat, dann erhält man meist die Antwort: bis zur Erreichung der neutralen Reaktion, Indicator dafür beispielsweise Phenolphthalein. Titriert man nun z. B. Essigsäure mit Natronlauge, so reagiert erstens einmal das entstehende Natriumacetat nicht neutral, sondern infolge der Hydrolyse etwas alkalisch. Zweitens schlägt das Phenolphthalein nicht bei neutraler, sondern bei alkalischer Reaktion um. Nebenbei bemerkt ist das der Grund, warum in diesem Falle der Betreffende trotz der falschen Erklärung praktisch recht behalten würde. Er würde aber dann nicht erklären können, warum man nicht ebensogut mit Methylorange titrieren darf. In Wirklichkeit liegt der Titrationsendpunkt nicht bei der neutralen Reaktion, sondern bei dem p_H -Wert, den eine reine Lösung von Natriumacetat hat, und dieser entspricht wohl dem Umschlag des Phenolphthaleins, nicht aber dem des Methylorange. Es sollten deshalb auch Ausdrücke wie: „neutral gegen den Indicator a“ oder „sauer gegen den Indicator b“ verschwinden [s. Thiel¹⁷⁾], ebenso der Ausdruck „Neutralisationsanalyse“ und „Neutralisieren“, vielleicht empfiehlt sich dafür die Bezeichnung „Sättigungsanalyse“ bzw. „Ab-sättigen“.

Nach der jetzt gegebenen Darstellung über Theorie und Wirkungsweise der Indicatoren ist ihre Anwendung zur Ermittlung der erwähnten aktuellen Acidität einer Lösung, d. h. ihres Wasserstoffexponenten mit wenigen Worten zu beschreiben, obwohl die Verwendung der Indicatoren hier eine ganz andere ist als bei der Bestimmung der Titrationsacidität, also bei den acidimetrischen und alkalimetrischen Verfahren, bei denen man durch eine Base, also OH^- -Ionen, die H^+ -Ionen wegfängt oder umgekehrt und mit Hilfe der Indicatoren den Punkt festlegt, wo die Zunahme oder Abnahme von p_H für einen gegebenen Basen- oder Säurezusatz am größten ist.

Das Prinzip der p_H -Bestimmung mit Indicatoren*) ist recht einfach. Man fügt bei diesen colorimetrischen Messungen der zu untersuchenden Lösung einfach den Indicator zu und beurteilt p_H aus dem auftretenden Farbton. Dies kann nun zunächst nach zwei Methoden geschehen: Die erste, von Sørensen¹⁸⁾ ausgearbeitete, beruht darauf, daß man eine solche Pufferlösung ausprobiert, die dem Indicator den gleichen Farbton erteilt wie die unbekannte Versuchslösung. Die dazu notwendige Pufferlösung wird aus bestimmten gut reproduzierbaren Stammlösungen hergestellt und ihr p_H -Wert potentiometrisch festgelegt. Zusammenstellungen

*) Über feincolorimetrische Messungen s. v. Halban u. Ebert, Z. phys. Ch. 112, 368 [1924], Richard, Chem. Zentr. 1925, II 959.

über solche Stammlösungen mit genau definiertem p_H -Wert sind in der Literatur¹⁹⁾ zu finden, als Beispiele dienen (nach steigendem p_H -Wert geordnet): Biphthalat-Salzsäure, Salzsäure-Glykokoll; Kaliumbiphthalat-Natronlauge, Essigsäure-Natriumacetat; primäres Kaliumphosphat, sekundäres Natriumphosphat; Borsäure-Borax, Glykokoll-Natronlauge u. a.

Die zweite Methode, zuerst von Bjerrum²⁰⁾ erdacht, später von Gillespie²⁰⁾ weiter verarbeitet und schließlich von Michaelis²¹⁾ durch Benutzung nur einfarbiger Indikatoren sehr verbessert, vermeidet überhaupt die Anwendung von Puffern. Sie beruht auf der colorimetrischen Feststellung des Farbgrades, indem man ausprobiert, welche relativen Indicator Mengen man braucht, um einer Laugenlösung und der unbekannten Lösung die gleiche Farbtiefe zu erteilen. Das Verhältnis beider Indicator Mengen heißt der Farbgrad F , der stets < 1 ist, aus ihm läßt sich $[H^+]$ berechnen nach:

$$[H^+] = K \frac{1 - F}{F}$$

Erwähnt sei schließlich noch, daß man auch in gefärbten oder getrübten Flüssigkeiten unter bestimmten Umständen colorimetrisch die Wasserstoffionenkonzentration ohne Pufferlösungen bestimmen kann, wenn man in einer besonderen Anordnung, den Komparator nach Walpole²²⁾ [siehe auch das Doppelkeilcolorimeter nach Bjerrum-Arrhenius²³⁾] die Eigenfarbe der betreffenden Lösung optisch unschädlich macht²⁴⁾.

Die colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration sind indirekt auch von der potentiometrischen Methode abhängig; denn bei der Sørensen-Methode mit Puffern muß man die Puffer mittels Konzentrationsketten sichern, bei der Michaelis-Methode ohne Puffer bestimmt man die Dissoziationskonstanten der Indikatoren am besten auch potentiometrisch.

Die direkte potentiometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration²⁵⁾ beruht auf folgenden Grundlagen: Taucht man eine Wasserstoffelektrode, d. h. z. B. ein mit Wasserstoff beladenes platinisiertes Platinblech, in eine wässrige Lösung, also in eine Lösung von H^+ -Ionen, ein, so ist das an ihr sich einstellende Potential H/H^+ , falls der Wasserstoff dauernd unter Atmosphärendruck an die Elektrode geleitet wird, bei Zimmertemperatur nach Nernst gegeben durch

$$E = 0,058 \log [H^+]$$

Kombiniert man zwei völlig gleich beschaffene Wasserstoffelektroden, von denen die eine in eine Lösung der Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]_1$, die andere in eine solche von $[H^+]_2$ taucht, in einer sogenannten Konzentrationskette, so ist die elektromotorische Kraft dieser Kette bestimmt durch:

$$E = E_1 - E_2 = 0,058 \log \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2}$$

Hier sei übrigens eingeschaltet, daß man im Sinne der schon erwähnten Ionenaktivitätstheorie mit der Wasserstoffelektrode nicht die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$, sondern die Wasserstoffionenaktivität, und zwar die des wasserfreien Ions a_{H^+} mißt²⁶⁾. Die Aktivität a_{H^+} des wirklichen hydratisierten Ions kann man aus A_{H^+} berechnen, wenn man noch die Aktivität des Wassers einführt. Das soll hier nicht näher ausgeführt, sondern nur erwähnt werden, daß sich schließlich die Konzentration des Wasserstoffs $[H^+]$ aus der Beziehung errechnen läßt:

$$\log [H^+] = \log a_{H^+} + K \sqrt{C_{\text{Ion}}}$$

wo C_{Ion} die Gesamtionenkonzentration der Lösung ist.

Ist in der obigen Formel für $E [H^+]_1$ bekannt, so kann man durch Bestimmung von $E [H^+]_2$ ermitteln, dies ist also das Prinzip der potentiometrischen $[H^+]$ Bestimmung. Setzt man $[H^+]_1 = 1$, so stellt ε_1 das Potential der sogenannten Normalwasserstoffelektrode dar, d. h. einer Wasserstoffelektrode mit einem Wasserstoffdruck von 1 Atm. gegen eine Lösung von normaler Wasserstoffionenkonzentration, das Potential dieser Normalwasserstoffelektrode ist willkürlich $= 0$ gesetzt worden. Dann vereinfacht sich die Formel zu

$$\varepsilon = \varepsilon_2 = 0,058 \log \frac{1}{[H^+]_2}$$

wo also $[H^+]_2$ die zu messende unbekannte Wasserstoffionenkonzentration bedeutet. In der Praxis arbeitet man aus Zweckmäßigkeitsgründen meist nicht mit zwei Wasserstoffelektroden, sondern ersetzt die eine von ihnen durch eine Calomelnormalelektrode, deren Potentialdifferenz ε_h gegen die Normalwasserstoffelektrode ja bekannt ist. Dann ist die gemessene ε_k der Kette gegeben durch $E - \varepsilon_h$ und es gilt:

$$\varepsilon - \varepsilon_h = 0,058 \log \frac{1}{[H^+]_2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{0,058} = \log \frac{1}{[H^+]_2}$$

Da nun

$$\log \frac{1}{[H^+]_2} = - \log [H^+]_2 = p_H,$$

so wird auch:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{0,058} = p_H$$

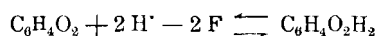
Man findet also den gesuchten p_H -Wert, indem man einfach den bei Zimmertemperatur gemessenen Wert der Kette Wasserstoffelektrode — unbekannte Lösung — Calomelnormalelektrode durch 0,058 dividiert.

Was die Methodik der potentiometrischen p_H -Messung²⁷⁾ anbelangt, so ist es natürlich im Rahmen dieser allgemein orientierenden Abhandlung völlig unmöglich, auf Einzelheiten näher einzugehen. Die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette mißt man nach dem bekannten Poggendorf'schen Kompensationsverfahren. Die Ausführungsformen der Wasserstoffelektroden sind außerordentlich mannigfaltig, von den einfachsten, leicht und schnell selbstherstellbaren, bis zu kompliziert aufgebauten Schüttel-elektroden. Auch die Calomelnormalelektroden werden in zahlreichen Variationen angewendet. Die Verbindung zwischen Wasserstoffelektrode und Normalelektrode geschieht durch elektrolytische Stromschlüssel, die oft gleich an die Calomelektrode angeblasen sind, und welche man zwecks Vermeidung von Flüssigkeitspotentialdifferenzen zunächst in ein mit gesättigter KCl-Lösung gefülltes Zwischengefäß tauchen lassen kann. Als Nullinstrument dient ein empfindliches Galvanometer oder — billiger — ein Capillarelektrometer. Man kann auch mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes die an der Brücke angelegte Spannung dauernd auf einen ganz bestimmten, mit Hilfe eines Präzisions-Voltmeter kontrollierten, Wert dauernd einregulieren und die Meßbrückeneinteilung direkt in Millivolt oder auch p_H -Werten eichen²⁸⁾.

Es sei hier noch erwähnt, daß das Arbeiten mit der Wasserstoffelektrode mit einigen Nachteilen behaftet ist. Abgesehen davon, daß die Messungen mit der Wasserstoffelektrode einiges Einarbeiten und Einhalten einer Reihe von Vorsichtsmaßregeln verlangen, ist diese Elek-

trode bei Gegenwart von Oxydationsmitteln nicht verwendbar, weil letztere an dem mit Wasserstoff beladenen Platinschwarz reduziert werden, wodurch sich sowohl der Zustand der Elektrode wie auch der der Lösung ändert. Bei Gegenwart von Kohlensäure müssen besondere Vorichtsmaßregeln ergriffen werden, weil die Möglichkeit vorliegt, daß der Wasserstoff nach und nach einen Teil der Kohlensäure austreibt²⁹⁾, was zwei Fehlerquellen bedingt: einmal wird der Partialdruck des Wasserstoffs erniedrigt, andererseits wird die Lösung durch den Verlust von Kohlensäure alkalischer.

Man hat deshalb verschiedene andere Elektroden als Ersatz für die Wasserstoffelektrode vorgeschlagen, auf die hier nur kurz hingewiesen werden soll. Am bekanntesten ist die vielgenannte *Chinhydronelektrode*³⁰⁾, die experimentell sehr einfach dadurch verwirklicht wird, daß man einen blanken Platindraht in die mit Chinhydrin versetzte Untersuchungslösung eintauchen läßt. Chinhydrin ist eine äquimolekulare Verbindung von Chinon und Hydrochinon. In wässriger Lösung besteht folgendes Gleichgewicht:



und das Potential ist bestimmt durch:

$$E = E_0 + 0,058 \log [H^+] + 0,058 \log \frac{[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4(OH)_2]} \quad (18^a)$$

Da im Chinhydrin das Verhältnis [Hydrochinon] : [Chinon] = 1, so folgt:

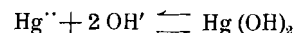
$$E = E_0 + 0,058 \log [H^+],$$

das heißt: Das Potential der Chinhydronelektrode ist in derselben Weise wie das der Wasserstoffelektrode vom log der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Dies gibt übrigens noch keine Existenzberechtigung für die häufig zu lesende, wenn auch formal berechnete Theorie, welche die Chinhydronelektrode als Wasserstoffelektrode von dem minimalen Wasserstoffdruck von etwa 10^{-24} Atm. auffassen will, denn irgendeine physikalische Bedeutung kann man derartigen Drucken nicht beimessen³¹⁾, wenn man sich überlegt, daß bei 10^{-24} Atm. nur noch ein Wasserstoffmolekül in etwa 100 l vorhanden sein müßte (während beim Druck von 1 Atm. in 22 l 6×10^{23} Moleküle vorhanden sind). Der Hauptnachteil der sonst sich durch Einfachheit und schnelle Potential-einstellung auszeichnenden Chinhydronelektrode liegt in ihrer beschränkten Verwendungsmöglichkeit in alkalischen Lösungen, was in der Hauptsache darauf zurückzuführen ist, daß Hydrochinon in alkalischer Lösung leicht oxydabel ist, die Elektrode ist deshalb nur in Lösungen bis zu einem p_H -Wert von etwa 8 zu verwenden. In diesem Bereich funktioniert sie aber auch gut und erfreut sich daher einer dauernd steigenden Anwendung. Zur Vereinfachung der Messungen hat man Tauchelektroden³²⁾, z. B. zur Bodenuntersuchung, konstruiert, in welchen in einer Tonzelle sich eine Vergleichs-Chinhydrinnormalelektrode befindet. Außerhalb der Tonzelle, aber starr mit ihr verbunden, befindet sich die zweite Platinelektrode. Zur Messung taucht man die ganze Kombination — nachdem man die Tonzelle vorher mit KCl-Lösung getränkt hat — einfach in die mit Chinhydrin versetzte Untersuchungslösung. Eine ganze Reihe von gebrauchsfertig montierten Apparaturen ist im Handel zu haben³³⁾.

Mit einer Sauerstoff- oder einfacher auch einer Luftelektrode³⁴⁾ — d. h. beispielsweise einem mit Sauerstoff beladenen Platinblech — läßt sich in analoger Weise wie bei der Wasserstoffelektrode die OH^- -Ionenkonzentration und aus dieser mit Hilfe des Ionenprodukts des Wassers die Wasserstoffionenkonzen-

tration bestimmen, doch ist für absolute Messungen die Sauerstoffelektrode nicht geeignet, weil der elektromotorisch wirksame Vorgang $O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4OH^- + 4F$ bekanntlich nicht reversibel verläuft und daher die Elektrode nicht völlig Konzentrationsrichtig anspricht.

Indirekt kann man elektrometrisch auch p_{OH} und damit auch p_H bestimmen mit Hilfe von *Metall-oxydelektroden*³⁵⁾, z. B. mit der Quecksilber-Quecksilberoxydelektrode. Diese beruht darauf, daß sich beim Übersichten von Quecksilber mit gelbem Quecksilberoxyd das Gleichgewicht



einstellt und das Potential des Quecksilbers von $[Hg^{++}]$, also nach dem Löslichkeitsprodukt des $Hg(OH)_2$, auch von $[OH^-]$ abhängt. Auch hier lassen sich jedoch keine oder nur in bestimmten Fällen genaue absolute Messungen machen.

Die geschilderten Elektroden lassen sich jedoch in vielen Fällen verwenden, wo man nicht Absolutwerte der Wasserstoffionenkonzentration, sondern nur Differenzen derselben messen will, wie z. B. bei der potentiometrischen Säure- und Basentitration³⁶⁾. Bei dieser benutzt man das Potential einer in die Lösung eingetauchten Elektrode als Indikator, und da, wie wir bei der Besprechung der acidimetrischen Titrationskurven gesehen hatten, die relative Änderung der Wasserstoffionenkonzentration im Äquivalenzpunkt am größten ist, so wird auch in diesem Punkte die Potentialänderung einer in die titrierende Lösung eingetauchten Wasserstoffelektrode ihren größten Wert erreichen und dadurch den Endpunkt der Titration anzeigen, ganz entsprechend einer Sauerstoff- oder Metall-oxydelektrode.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß noch eine ganze Reihe von Methoden zur Bestimmung von p_H (bzw. der p_{OH}) bestehen, die aber alle nur theoretisches Interesse beanspruchen, so z. B. die Beeinflussung katalytischer Zersetzungen wie die des Diazoessigesters, des Nitrosotriacetanamins, die Inversion des Rohrzuckers, die Änderung der Oberflächenspannung von Lösungen und andere³⁷⁾.

Nun zum Schluß noch ein kurzer, lediglich aufzählender Hinweis auf die mannigfache Bedeutung der p_H -Messungen³⁸⁾. Wie wichtig der p_H -Begriff für die Theorie der acidimetrischen und alkalimetrischen Titrations und der Indikatoren ist, war ausführlich erläutert, und es war schon darauf hingewiesen worden, daß die Kenntnis von p_H unter gewissen Voraussetzungen die Berechnung der Dissoziations- und Hydrolysenkonstanten erlaubt. Daß ferner in der analytischen Chemie z. B. die Löslichkeit von Wasserstoffionen abspaltenden Stoffen von der herrschenden Wasserstoffionenkonzentration mitbestimmt wird, ist bekannt, ebenso daß der Wasserstoffexponent einer Lösung bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle an der Kathode insofern eine Rolle spielt, als ja das Abscheidungspotential des Wasserstoffs von ihm abhängig ist.

Wichtig ist auch die Kenntnis von p_H bei der Beurteilung von Wässern. Die meisten Wässer enthalten das Puffergemisch Kohlensäure/Bicarbonat, und durch die absolute Menge dieser beiden Stoffe und die herrschende Wasserstoffionenkonzentration werden eine Reihe Eigenschaften des Wassers beeinflusst. Der Wasserstoffexponent der meisten Trinkwässer liegt übrigens zwischen 7 und 8.

Wichtig ist die p_H -Bestimmung bei der Bodenuntersuchung, bei der Beurteilung von Wein,

Bier, Fruchtsäften, bei der Backfähigkeit des Mehles, bei der Milchuntersuchung usw. Die Wirkung der Vitamine nimmt in alkalischer Lösung mehr ab als in saurer. Bei allen biochemischen und bakteriologischen Prozessen ist p_H von großer Bedeutung. Enzyme und Bakterien erreichen ihre Höchstwirkung bei einer ganz bestimmten Wasserstoffionenkonzentration. Eiweißstoffe werden bei einem bestimmten p_H -Wert, dem sogenannten isoelektrischen Punkt, völlig ausgeflockt oder kehren in diesem Punkt das Zeichen ihrer Ladung um. Die Wasserstoffionenkonzentration von Urin, Darmsaft, Mageninhalt, Blut schwankt unter normalen Umständen nur zwischen sehr engen Grenzen, bei Blut z. B. beträgt p_H etwa 7,4.

Die vorstehenden Ausführungen sollen, wie erwähnt, nur der allgemeinen Orientierung dienen, für Spezialstudien muß auf die vorhandenen Monographien³⁹⁾ hingewiesen werden.

Literaturangaben.

- 1) S. z. B. Sørensen, Bioch. Z. **21**, 131 [1909].
- 2) Z. Elektroch. **10**, 113 [1904].
- 3) Bioch. Z. **21**, 159 [1909].
- 4) Thiel, Z. anorg. Ch. **132**, 166 [1924] schlägt die Bezeichnung „Säurestufe“ für p_H vor. Gegenüber anderen Vorschlägen, z. B. die Reaktionsbezeichnung durch $\log \frac{[H^+]}{[OH^-]}$, besitzt die Anwendung des p_H -Begriffs wesentliche Vorteile (s. Kolthoff, Bioch. Z. **169**, 490 [1926]).
- 5) S. auch Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindicatoren S. 6, (Springer, Berlin 1923).
- 6) Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen, S. 11 (Enke, Stuttgart 1914).
- 7) S. z. B. Sørensen, Bioch. Z. **21**, 131 [1909]; Henderson, Erg. d. Physiol. **8**, 254 [1909]; Michaelis und Krüger, Bioch. Z. **119**, 307 [1921]; Donald D. v. Slyke, Journ. Biol. Ch. **52**, 525 [1922].
- 8) Z. B. Sørensen, Bioch. Z. **21**, 131 [1909], **22**, 352 [1909]; Walpole, Journ. Chem. Soc. **105**, 2501 [1914]; Palitzsch, Bioch. Z. **70**, 333 [1915]; Clark und Lubs, Journ. of bacteriol. **2**, 1, 109, 191 [1917]; ausführliche Zusammenstellung s. Clark, The determination of hydrogen ions, S. 99 (Baltimore 1923).
- 9) Nach Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration **83** (Springer, Berlin 1922). Auf eine andere Weise stellt Thiel (Z. anorg. Ch. **135**, 1 [1924] Titrationstabellen und Kurven auf, indem er mit Hilfe des „logarithmischen Verfahrens“ von vornherein einen bestimmten p_H als gegeben annimmt und aus diesem mit Hilfe des Dissoziationsverhältnisses $\alpha/1-\alpha$ die Konzentration von Salz und überschüssiger Säure und somit das Mischungsverhältnis von Säure und Base, d. h. also auch den Verlauf der Titrationskurven, ermittelt.
- 10) S. z. B. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindicatoren, S. 39 (Springer, Berlin 1923).
- 11) S. z. B. Kolthoff, Chem. Weekblad **13**, 284, 1150 [1916]; **15**, 394 [1918]; Michaelis und Gyemant, Bioch. Z. **109**, 168 [1920]; **119**, 307 [1921].
- 12) Zusammenfassende Abhandlungen, z. B. Ebert, Jahrb. d. Rad. u. Elektron. **18**, 134 [1921]; Auerbach, Erg. d. exakten Naturw. **1**, 228 [1922]; Hückel, Erg. d. exakten Naturw. **3**, 199 [1924]; Phys. Z. **26**, 93, 403 [1925]; Kurzer Überblick bei F. Müller, Z. ang. Chem. **38**, 766 [1925].
- 13) Siehe Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration **1**, 109 [1922].
- 14) Zusammenstellung über Salzfehler der Indicatoren s. Kolthoff, Rec. Trav. Chim. **41**, 54 [1922].
- 15) Theoretische Behandlung auf Grund des „Zweisäurenproblems“ s. Michaelis und Krüger, Bioch. Z. **119**, 307 [1921].
- 16) Sørensen, Bioch. Z. **21**, 131 [1909]; **22**, 352 [1909].
- 17) Z. anorg. Ch. **132**, 159 [1924]; **135**, 1 [1924]; **136**, 406 [1924].
- 18) Bioch. Z. **21**, 131 [1909].
- 19) Zusammenstellung s. z. B. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindicatoren **115** [1923]; Clark, The determination of hydrogen ions 99 [1923].
- 20) J. Am. Chem. Soc. **42**, 742 [1920].
- 21) Bioch. Z. **109**, 165 [1920]; ferner Bioch. Z. **119**, 307 [1921].
- 22) Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **13**, 24 [1915]; nach Angaben von Michaelis in Deutschland hergestellt von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H., Berlin N 39.
- 23) S. Z. analyt. Ch. **56**, 13, 81 [1917]; **63**, 292 [1923]; Lieferant Lautenschläger, G. m. b. H., München SW 6.
- 24) S. auch Michaelis, Kleines Praktikum der Physikalischen Chemie, S. 50 (Springer, Berlin 1922).
- 25) Michaelis, loc. cit., S. 157; Clark, loc. cit.; Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration **1** [1922].
- 26) Schreiner, Z. anorg. Ch. **115**, 181 [1921]; s. auch **121**, 321 [1922]; **135**, 333 [1924].
- 27) Sørensen, Bioch. Z. **21**, 131, 201 [1909]; **22**, 252 [1909]; neuere Literatur s. z. B. F. Müller, Hab.-Schrift, Dresden **1925**, 56 ff; Menzel und Krüger, Z. Elektroch. **32**, 93 [1926]; weitere Literatur s. Clark, loc. cit.
- 28) Zahlreiche Konstruktionen fertiger Apparaturen sind im Handel, so z. B. von Michaelis²⁵⁾, Lüers (s. die Abhandlung von Hock, diese Zeitschrift **39**, 646 [1926], u. a.
- 29) S. a. Wasserstoffelektrode von Schmitt, Bioch. Z. **170**, 391 [1926]; Elektroden mit „stehender Wasserstoffblase“ s. Michaelis, Kleines Praktikum d. Physikalischen Chemie (loc. cit.)
- 30) S. z. B. Biilmann, Trans. Far. Soc. **19**, 676 [1924]; Veibel, Journ. Chem. Soc. **123**, 2203 [1923]; Kolthoff, Z. physiol. Ch. **144**, 259.
- 31) La Mer und Parsons, J. Biol. Chem. **57**, 613 [Chem. Zentr. **1923** IV 997]; Mislowitzer, loc. cit.
- 32) Trénel, Z. Elektroch. **30**, 544 [1924].
- 33) S. a. Mislowitzer, Bioch. Z. **159**, 72, 80, 509 [1925]; ferner Bioch. Z. **161**, 506, 508 [1925]; weiteres über Chinhydronelektroden s. z. B. Bioch. Z. **169**, 352 [1926]; C. 1926 I 1850; Bioch. Z. **156**, 63 [1925]; Hock, loc. cit.
- 34) S. z. B. Goard und Rideal, Trans. Far. Soc. **19** 742; Furman, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 2685 [1922]; v. d. Meulen und Wilcoxon, Ind. and Eng. Ind. **15**, 162; Tilley und Ralston, Trans. of the Am. Elektroch. Soc. **44**, 31 [1923]; ferner Journ. Chem. Soc. **125**, 1572; C. 1924, II, 2191.
- 35) Hg/HgO-Elektroden s. Pinkhof, Dissertation Amsterdam 1919, Chem. Weekblad **17**, 659 [1920]; Cu/CuO C. 1921, II, 978; Ag/Ag₂O Mediger, Dissertation Dresden; ferner C. 1926, I, 2426; Sb/Sb₂O₃ Uhl und Kostranek, Monatsh. f. Chem. **44** [1923]; Kolthoff, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **44**, 113 [1925].
- 36) Siehe E. Müller, Die potentiometrische Maßanalyse (Verlag Steinkopff, Dresden 1923) 146 (Neuaufgabe im Erscheinen); Kolthoff und Furman, Potentiometric titrations, a theoretical and practical treatise [1926].
- 37) Literatur s. Clark, The determination of hydrogen ions, (Baltimore 1923) S. 289.
- 38) Literatur in den nachfolgend aufgeführten Monographien, bes. von Clark und von Kolthoff.
- 39) Z. B. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration (Springer, Berlin 1922); Kleines Praktikum der Physikalischen Chemie (Springer, Berlin 1922); Clark, The determination of hydrogen ions (Baltimore 1923); Bjerrum, Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen (Enke, Stuttgart 1911); Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindicatoren (Springer, Berlin 1923); Prideaux, The theory and use of indicators (London 1917). [A. 178.]