

466. W. Nernst: Demonstrationsversuch über chemische Reaktionsgeschwindigkeit.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1909; vorgetr. in der Sitzung am 12. Juli.)

Bekanntlich zeigen die Indicatoren, die in der Acidi- und Alkalimetrie gebraucht werden, den für sie charakteristischen Farbenumschlag bei einer bestimmten Konzentration von Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen. Man kann diese Eigenschaft benutzen, um ähnlich, wie es bei der bekannten Landoltschen Reaktion geschieht, den Fortschritt des chemischen Umsatzes durch einen Farbenumschlag sichtbar zu machen, und zwar ermöglicht sich dies für alle Reaktionen, bei denen der Säure- bzw. Alkalititer sich ändert.

Versetzt man z. B. die Lösung irgend eines Esters mit etwas Alkali, so wird der Alkalititer ziemlich rasch verschwinden und es tritt nach einiger Zeit infolge der Hydrolyse des Esters ein immer zunehmender Säuretiter auf. Versuche mit einer Anzahl Ester lehrten, daß in der Regel der Neutralitätspunkt rasch erreicht wird, daß aber, wie ja auch bekannt, die Zerfallsgeschwindigkeit des Esters sehr klein ist, wenn die stark verseifende Wirkung der Hydroxylionen und die schwach katalytische Kraft der Wasserstoffionen auf ein Minimum reduziert sind. Wie aber Hr. Handa, der den Fall auf meine Veranlassung näher untersuchte, beobachtete, vermag Methylformiat auch das Neutralitätsgebiet hinreichend rasch zu durchlaufen.

Bringt man daher in einen kleinen Kolben 50 ccm ausgekochten Wassers, das mit Bariumhydroxyd zum Titer etwa 0.001-normal versetzt wird, und ferner 1 ccm Methylformiat, so beobachtet man nach Zusatz einer Spur Phenolphthalein fast momentane Entfärbung; bei Zusatz von Lackmus, Cyanin, *p*-Nitrophenol, Methyloange betragen bei 18° Zimmertemperatur die erforderlichen Zeiten ca. 1, 15, 30, 120 Minuten.

Zur Demonstration in der Vorlesung stellt man den Versuch passend so an, daß man auf eine kleine treppenförmige Etagère je 5 Körbchen bringt, die mit Wasser, Alkali und dem Indicator gefüllt sind; an einem Holzstab sind 5 kleine Glasmehrchen befestigt, die mit je 1 ccm des Esters gefüllt sind, so daß ein gleichzeitiges Eingießen ermöglicht wird. Man stellt ferner passend oberhalb auf die Etagère 5 gleiche Körbchen, die keinen Esterzusatz erhalten und unterhalb 5 Körbchen mit den entsprechenden Indicatoren, die von Anfang an mit etwas Säure versetzt sind. Dann kann man sehr gut beobachten, wie die Farbe der mittleren Körbchen mehr oder weniger rasch von

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 kounte; 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 Hydroxylionen 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 einzurichten.

¹⁾ Vergl. darüber die nachfolgende Notiz.

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