

Ein Quecksilbermanometer für einen Druck bis zu 6 Atm. haben W. Scholl und R. O. E. Davis<sup>1)</sup> beschrieben. Dieses enthält als wesentlichsten Bestandteil einen mit Luft gefüllten abgeschmolzenen dickwandigen Schenkel aus Pyrexglas. Die Beobachtung des Quecksilberstandes erfolgt mittels eines Periskops. Maßeinheiten werden in der Originalarbeit mitgeteilt.

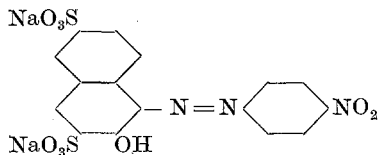
H. Brückner.

**Colorimetrische  $p_H$ -Bestimmung.** Allgemeine Meßmethodik. Die kritiklose Angabe von Dezimalstellen bei  $p_H$ -Werten führt vielfach zu übertriebenen Vorstellungen über ihre Genauigkeit. Grundsätzliche Fehlerquellen und die Grenzen der bei  $p_H$ -Messungen tatsächlich erzielbaren Genauigkeit stellt F. Lieneweg<sup>2)</sup> in knapper, aber umfassender Übersicht zusammen. Es sei an dieser Stelle nur auf die colorimetrischen Verfahren eingegangen. Der „Salzfehler“ einer Lösung wird mit +0,5 bis -0,3  $p_H$ , der „Eiweißfehler“ bis zu mehreren  $p_H$ -Einheiten betragend angegeben; hinsichtlich des „Alkoholfehlers“ wird auf die Korrektortabellen der Literatur<sup>3)</sup> verwiesen. Liegt eine ungepufferte Lösung vor, so kann die saure oder basische Natur des Indikators ebenfalls eine beträchtliche  $p_H$ -Änderung bedingen: es genügt bereits, 10 *ccm* reinen Wassers mit 0,1 *ccm* einer 0,04%igen Lösung der Säure „Methylrot“ zu versetzen, um den  $p_H$ -Wert von 7,0 auf 5,1 zu verschieben. Weiterhin wird auf den Einfluß der Indikatorkonzentration und in kurzer Andeutung auch auf den Einfluß der Temperatur hingewiesen (hier übersieht der Verfasser, daß sich keineswegs bei allen Indikatorsäuren die Farbe, wie angegeben, mit steigender Temperatur nach der sauren Seite hin verändert, weil Größe und Richtung der Verschiebung außer von  $K_w$  auch vom Temperaturkoeffizienten der Indikatorkonstante abhängen; Entsprechendes gilt für Indikatorbasen). An die Übersicht der soeben genannten Fehlerquellen, die durch die Natur der anwesenden Stoffe bedingt sind, schließt sich die Besprechung der Genauigkeit des Messens; die hierfür angegebenen Zahlen drücken lediglich die Genauigkeit der Farbunterscheidung aus, sind also als Ablesetoleranzen zu betrachten (als Genauigkeit des  $p_H$ -Wertes selbst nur dann, wenn keine der stofflich bedingten Fehlerquellen vorliegt): Es beträgt die Genauigkeit bei einem mit Pufferlösungen arbeitenden Colorimeter etwa 0,2  $p_H$ -Einheiten; mit derselben Fehlergrenze ist im allgemeinen zu rechnen bei dem Zweifarben-colorimeter nach Gillespie, dem Folien-colorimeter, sowie bei der Tüpfelmethode. Eine höhere Genauigkeit (bis zu 0,02  $p_H$ ) erzielt man mittels des Doppelkeilcolorimeters, das wegen der bei großer Schichtdicke nur geringen erforderlichen Indikatormenge besonders für schwach gepufferte Lösungen geeignet ist; selbst in diesem ungünstigen Fall ist bei Verwendung von „Neutralindikatoren“ (Salzen der Indikatorsäuren bzw. -basen) eine Messung auf 0,03  $p_H$ -Einheiten möglich. Färbung und Trübung der zu untersuchenden Lösung setzen die Genauigkeit entsprechend herab.

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 135 (1935). — <sup>2)</sup> Arch. techn. Mess. 4, T 74—T 75 (1935). — <sup>3)</sup> I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren. 3. Aufl. (1926).

Bei Indikatorfolien ist ohne weiteres mit einem Fehler von  $0,5 p_H$  zu rechnen. Spektralphotometrische Verfahren unter Verwendung von einfarbigem Licht und unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln ermöglichen Genauigkeiten von  $0,01 p_H$ . Doch kommt im allgemeinen der Eingrenzung eines absoluten Meßwerts auf weniger als  $0,05 p_H$ -Einheiten im Hinblick auf die Gesamtheit aller Fehlermöglichkeiten eine tatsächliche Bedeutung nicht zu.

Eine Vereinfachung der optischen Bathmetrie erzielen A. Thiel und H. Logemann<sup>1)</sup> durch Anwendung der spektralen Mischfarbencolorimetrie<sup>2)</sup> (unter Verwendung des Leitzschen Universalcolorimeters mit Absoluteinrichtung). Es werden hierbei im monochromatisch gefilterten Licht zwei Gesichtsfeldhälften auf gleiche Helligkeit gebracht; diese Einstellung liefert unmittelbar das zur  $p_H$ -Ermittlung erforderliche Schichtdickenverhältnis der „sauer“ und der „alkalisch“ gefärbten Grenzlösung des benutzten Indikators. Der wesentliche Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß die Auswertung bei allen, das gesamte  $p_H$ -Gebiet umfassenden Indikatoren mittels einer einzigen Tabelle erfolgen kann, und zwar in der Weise, daß zu einem für jeden Indikator spezifischen Zahlenwert ( $p_{H^{1/2}}$ ) eine aus dem gemessenen Schichtdickenverhältnis sich ergebende und aus der Tabelle zu entnehmende Korrektur zu dem Indikatorwert  $p_{H^{1/2}}$  addiert oder von ihm abgezogen wird. Die Messungen sind wegen der Temperaturabhängigkeit von  $p_{H^{1/2}}$  ebenfalls temperaturempfindlich; sie werden zweckmäßig bei  $20^\circ$  ausgeführt. Im Zusammenhang mit ihren Untersuchungen empfehlen die Verfasser zwei neue, auch allgemeinerer Anwendung fähige Indikatoren: Alizarinorange RS (Na-Salz der Sulfosäure) an Stelle von Alizarinorange R mit gleichem Umschlagsgebiet wie dieses, vor allem aber  $\beta$ -Naphtholviolett, das Dinatriumsalz der 2-Naphthol-1-azo-p-nitrobenzol-3,6-disulfosäure, also



das zwischen  $p_H$  9,7 und 11,3 von Orangegebl nach Violett umschlägt.

Die Schwierigkeiten, die sich der colorimetrischen  $p_H$ -Bestimmung dunkel gefärbter Lösungen entgegenstellen, behandelt eine Mitteilung von F. Anselm<sup>3)</sup>. Sie enthält eine Reihe von praktischen Winken, die, obwohl ursprünglich auf den Hellige-Komparator zugeschnitten, darüber hinaus auch von allgemeiner Bedeutung sind. Gut gepufferte, aber so stark gefärbte Lösungen, daß ein Indikator-Farvergleich auch nach dem Walpoleschen Prinzip nicht mehr möglich ist, werden einfach bis zu guter Lichtdurchlässigkeit verdünnt, dann mit der üblichen Menge Indikator versetzt und wie gewöhnlich gemessen.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 48, 799 (1935). — <sup>2)</sup> Marburger Sitzungsber. 66, 37 (1931). — <sup>3)</sup> Chem. Fabrik 8, 269 (1935).

Bei hinreichender Pufferung wird sich der  $p_H$ -Wert im allgemeinen durch die Verdünnung nicht merklich ändern; bei Reihenmessungen an gleichartigen Stoffen ist es überdies möglich und zweckmäßig, durch eine einmalige elektrometrische Messung den höchstzulässigen Verdünnungsgrad im voraus festzulegen. Ein zweiter Weg, die störende Eigenfärbung der Lösung auszuschalten, besteht in der Verringerung der Schichtdicke bei gleich stark gehaltener Indikatorfärbung. Die Schichtdickenverminderung auf  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  der normalen Küvettenweite erzielt man zweckmäßig durch Einfügen gläserner Verdrängungskörper in die gewöhnlichen Küvetten, die übliche Indikatorkonzentration ist umgekehrt proportional der Schichtdicke zu erhöhen. Bei Messungen mit sehr geringer Schichtdicke (bis herab zu Zehntelmillimetern) verwendet man zweckmäßig statt der gewöhnlichen Küvetten zwei parallel gestellte, geeignet befestigte Glasplatten, zwischen denen die Flüssigkeit capillar haften bleibt, ohne daß es eines seitlichen Abschlusses bedarf. Auch hier ist die Indikatorkonzentration der Schichtdicke anzupassen. Die nach diesen Verfahren mittels Kompensators ausgeführten Messungen an dunkelgefärbten Substanzen zieht der Verfasser aus verschiedenen Gründen, die im einzelnen erörtert werden, den üblichen Tüpfelbestimmungen vor. Die Genauigkeit wird mit 0,2  $p_H$  durch direkte Ablesung, mit 0,1  $p_H$  durch Schätzung angegeben.

Im Gegensatz hierzu betont F. Tödt<sup>1)</sup> die Brauchbarkeit der Tüpfelmethode bei stark gefärbten und zähen Substanzen (wobei auf wesentliche Verbesserungen in der Ausführung eines fertig zusammengestellten  $p_H$ -Meßetuis hingewiesen wird).

Ebenfalls als Schnellmethode zur Messung gefärbter, stark getrübler und viscoser Massen verwendet K. Höll<sup>2)</sup> einen Satz Indikatorpapierfolien, zu deren Herstellung eine das  $p_H$ -Gebiet von 1—14 umfassende Auswahl der üblichen Indikatoren dient. Die mit 0,1—0,2 angegebene Meßgenauigkeit dürfte nach Ansicht des Berichterstatters in ungünstigen Fällen nicht immer zu erreichen sein. (Auch hier ist ein vollständiges Gerät mit Vergleichsfarbtafeln im Handel erhältlich.)

In diesem Zusammenhang muß auch ein Verfahren erwähnt werden, Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen durch Fluoreszenzmessungen zu bestimmen. Es liegt ihm die Erscheinung zugrunde, daß eine ganze Reihe organischer Verbindungen (unter ihnen verschiedene Farbstoffe und Alkaloide) mit dem  $p_H$ -Wert ihre Fluoreszenzfarbe ändert, und zwar sowohl im Farbton als auch in ihrem Sättigungsgrad. M. Haitinger<sup>3)</sup>, der in einer Sammelarbeit über die Anwendung der Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie auch auf diese Möglichkeit der  $p_H$ -Bestimmung eingeht, nennt an brauchbaren Fluoreszenzindikatoren: Chinin, Umbelliferon,  $\beta$ -Naphthol, Atropin, Cinchonin, Brucin, Rhodamin, Thioflavin S, Geranin und andere. Einzelheiten über die Meßtechnik,

<sup>1)</sup> Chem. Fabrik 8, 90 (1935). — <sup>2)</sup> Chem. Fabrik 8, 218 (1935); vergl. auch H. A. Freye, Chem. Ztg. 59, 278 (1935). — <sup>3)</sup> Mikrochemie 16, 321 (1935).

die auf der Farbbestimmungsmethode nach E. Haschek und M. Haitinger<sup>1)</sup> beruht, finden sich im Original. Die erzielbare Genauigkeit wird ungewöhnlich hoch angegeben (0,02  $p_H$  selbst im Tageslicht!). Zugleich sollen sich nach Mitteilung von H. Klein<sup>2)</sup> genaue Messungen unter dem Fluoreszenzmikroskop noch mit recht kleinen Substanzmengen (60 *ccm*) ermöglichen lassen.

Sonderfälle; einzelne Indikatoren. Den Universalwasserstoffindikator von S. Yamada beschreiben D. T. Jackson und J. L. Parsons<sup>3)</sup>. Der Indikator, dessen Genauigkeit mit 0,5—1  $p_H$ -Einheit angegeben wird (diese Fehlergrenze ist wohl etwas zu vorsichtig bemessen! R. K.) wird so hergestellt, daß 5 *mg* Thymolblau, 12,5 *mg* Methylrot, 50 *mg* Bromthymolblau und 100 *mg* Phenolphthalein in 100 *ccm* 95%igem Alkohol gelöst werden und diese Lösung dann mit 0,05-n-Natronlauge neutralisiert und mit destilliertem Wasser auf 200 *ccm* aufgefüllt wird. Der Indikator zeigt die folgenden Farben: bei  $p_H$  4 Rot, 5 Orange, 6 Gelb, 7 Hellgrün, 8 Dunkelgrün, 9 Indigo, 10 Violett.

Für den  $p_H$ -Bereich von 4,6 bis 7,4 empfiehlt P. Huc<sup>4)</sup> ein Reagenpapier „Génacide“, das sich in diesem Gebiet von Rotorange über Gelb nach Tiefgrün umfärbt. (Es ist zu vermuten, daß es sich bei der Indikatorsubstanz um eine Mischung von Methylrot und Bromthymolblau handelt.)

Zur ersten Orientierung über die Säurestufe einer Lösung, aber auch zu genauerer  $p_H$ -Bestimmung, verwendet M. B. de La Roche<sup>5)</sup> Direktbrillantgelb, das über das ganze  $p_H$ -Gebiet von etwa 4—12 von Citronengelb nach Carmin umschlägt: Filtrierpapier wird mit einer 1%igen wäßrigen Lösung des Farbstoffs getränkt und getrocknet. Eine Reihe so hergestellter Indikatorstreifen wird nachträglich mit Pufferlösungen von abgestuftem  $p_H$ -Wert befeuchtet und wieder getrocknet; sie können aufbewahrt werden und dienen als Vergleichsfarben. Der Verfasser mißt auch die Verschiebung der spektralen Absorptionsgebiete des Brillantgelbs (außerdem für Poiriers Blau C 4 B) in Abhängigkeit vom  $p_H$ -Wert und weist auf die Möglichkeit hin, bei definierten Meßbedingungen umgekehrt aus dem Bild dieser Absorptionsspektren den  $p_H$ -Wert zu ermitteln. (Mit einem guten Universalindikator zur Orientierung und einem Satz Einzelindikatoren zur genaueren Messung dürfte sich ohne Spektralmessung mindestens die gleiche Genauigkeit erzielen lassen. R. K.)

Über eine Mitteilung von A. F. Peters und A. Osol<sup>6)</sup>, in der auf die Vorzüge der colorimetrischen vor der elektrometrischen  $p_H$ -Bestimmung in Lösungen einiger Alkaloidsalze hingewiesen ist, wurde bereits früher an dieser Stelle berichtet. Ergänzend sei bemerkt, daß

<sup>1)</sup> Mikrochemie **13**, 55 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 365 (1934). —

<sup>2)</sup> Dissertation, Wien 1933. — <sup>3)</sup> Paper Trade Journ. **102**, 44 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2979 (1936). — <sup>4)</sup> Halle aux Cuirs (Suppl. techn.) 1935, S. 270; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1920 (1936). — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 1148 (1935). — <sup>6)</sup> Journ. Americ. Pharm. Assoc. **23**, 197 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 292 (1935).

sich Indikatormessungen dieser Art, die in erster Linie als Schnell-Prüfverfahren für Handelsalkaloide gedacht sind, im Gebiet um  $p_H$  3,5 (wie z. B. bei Chininbisulfat) mit La Motte-Gelb, im Gebiet 5,3—6,4 mit Chlorphenolrot ausführen lassen. Da nach den Belegzahlen die Unsicherheit der Meßwerte wenige Zehntel- $p_H$  nicht überschreitet, erscheint die Methode für den genannten Zweck hinreichend genau.

Die Ergebnisse einiger Sonderuntersuchungen auf dem Gebiet colorimetrischer  $p_H$ -Messung (in der Hauptsache über den Einfluß der Ionenstärke auf die Dissoziationskonstanten von Indikatoren und einigen organischen Säuren) teilt M. Kilpatrick<sup>1)</sup> mit. Es sei hier nur die Beobachtung erwähnt, daß die alkalische Farbe einer 0,00002 m-Bromphenolblaulösung zurückgeht, und zwar mit einer bei steigendem Alkaligehalt zunehmenden Schnelligkeit. Das Abklingen der Farbe wird durch Gegenwart von KCl noch weiter beschleunigt.

Die Fehler colorimetrisch bestimmter  $p_H$ -Werte in oberflächenaktiven Lösungen von Textilhilfsmitteln hat eine Untersuchung von H. L. Jones und E. Smith<sup>2)</sup> zum Gegenstand. Die Messungen, die sich auf Gardinol WA und -CA, Brillantavirol L-142 und L-144, Lanaclarin LM, Alkanol B, die Igepone T und AP und auf Praestabitöl erstrecken, bestätigen wiederum den schon früher von H. H. Mosher<sup>3)</sup> und G. S. Hartley<sup>4)</sup> angegebenen Befund, daß in Lösungen solcher oberflächenaktiven, seifenartigen Stoffe Abweichungen des colorimetrisch ermittelten gegenüber dem richtigen  $p_H$ -Wert auftreten, deren Betrag von der Art und Konzentration des Textilhilfsmittels abhängt. Es handelt sich im allgemeinen um recht beträchtliche Verschiebungen (0,2—1,0  $p_H$  bereits in 0,5%igen Lösungen), und zwar bei allen untersuchten Stoffen und Indikatoren (mit einziger Ausnahme des La Motte-Gelbs) nach der sauren Seite. Die Verfasser empfehlen, Lösungen der genannten Art durch eine Cellophanmembran zu dialysieren. Bei einem  $p_H$ -Wert zwischen 5 und 7 sollen nach 1stündiger Dialyse, bei einem  $p_H$ -Wert von 9 nach 3 Stunden richtige Werte zu erhalten sein. Über Einzelheiten der Untersuchungsergebnisse muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

R. Klockmann.

**Qualitative und quantitative Spektralanalyse<sup>5)</sup>.** Im Vordergrund des Interesses der spektralanalytischen Arbeiten stehen noch immer die methodischen Fragen. Das ist bei dem außerordentlich großen Anwendungsbereich und der derzeitigen Problemstellung in mikroanalytischem Sinne nicht erstaunlich.

Es sei daher hier noch einmal auf Beiträge zur Methodik der quantitativen Spektralanalyse der Elemente von H. Schubert und K. Cruse<sup>6)</sup> eingegangen. Die bereits erwähnte Diskussion und die

<sup>1)</sup> Chem. Rev. **16**, 57 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2552 (1935). — <sup>2)</sup> Americ. Dyestuff Reporter **23**, 423 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1648 (1935). — <sup>3)</sup> Americ. Dyestuff Reporter **19**, 261 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 3100 (1930). — <sup>4)</sup> Trans. Faraday Soc. **30**, 444 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 362 (1935). — <sup>5)</sup> Fortsetzung, vergl. diese Ztschrft. **104**, 201 (1936). — <sup>6)</sup> Ztschrft. f. physik. Chem. A **172**, 143 (1935); vergl. diese Ztschrft. **104**, 208 (1936).