



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Nachweis von Säuren und Basen

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

denn beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bildet sich kein oder nur eine Spur von Schwefelsilber; die Lösung färbt sich gar nicht oder höchstens schwach bräunlich.¹⁾

Die Komplexsalze, die aus Neutralsalzen starker Säuren bestehen, dissoziieren in verdünnter wässriger Lösung weitgehend in ihre Komponenten.

Löst man das Cuprokaliumcyanid bei Gegenwart von etwas Cyankalium in Wasser, so enthält die Lösung so wenig Cu-Ionen, daß selbst in stark verdünnter Lösung Schwefelwasserstoff keine Fällung von Schefelkupfer erzeugt, nur aus den verdünntesten, reinwässerigen Lösungen entsteht eine Fällung. Das $[\text{Cu}(\text{CN})_3]\text{K}_2$ ist ein weit beständigeres Komplexsalz als das oben erwähnte $[\text{AgJ}_3]\text{K}_2$. Noch viel beständiger als das Cuprokaliumcyanid ist das vorhin erwähnte Kaliumferrocyanid und das Kobaltikaliumcyanid; selbst in den verdünntesten Lösungen gelingt es nicht, Eisen- bzw. Kobaltionen nachzuweisen.

Es sind insbesondere die schwachen Säuren und Basen, die zur Bildung von beständigen komplexen Ionen von charakteristischen Eigenschaften befähigt sind.

Nachweis von Säuren und Basen.²⁾

Zum Nachweis von Säuren und Basen, also zur Erkennung von H-Ionen und OH-Ionen, werden gewöhnlich Farbstoffindikatoren verwendet. Das sind schwache Säuren oder Basen, die in freiem Zustand anders gefärbt sind als ihre Salze.

Der Farbenwechsel ist bei den wichtigsten Indikatoren auf eine innere strukturelle Umlagerung zurückzuführen.³⁾ Wir haben also zwei verschiedenen gefärbte tautomere Formen des Indikators anzunehmen, deren Gleichgewicht in der Lösung durch Wasserstoffion verschoben werden kann. Um die spezifische Wirkung der Wasserstoffionen zu verstehen, stellen wir uns vor, daß bei der Bildung der sauren Form des Indikators entsprechend H-Ionen verbraucht werden. Das quantitative Verhalten der Indikatoren läßt sich dann verstehen, wenn man sie nach dem Vorschlag von W. Ostwald⁴⁾ als schwache Säuren oder Basen auffaßt, die dem Massenwirkungsgesetz folgen.

Betrachten wir als Beispiel das Verhalten von Methylorange, welches einen der wichtigsten Indikatoren zum Nachweis starker und

¹⁾ Erhöht man aber die Konzentration der S-Ionen, indem man an Stelle der sehr schwach dissoziierenden Schwefelwasserstoffsäure stark dissoziierendes Alkalisulfid zusetzt, so entsteht sofort ein dicker schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber.

²⁾ Vgl. I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbenindikatoren.

³⁾ Hantzsch, Z. phys. Ch. 72, 362 (1910). Siehe auch Ber. 50, 1413 (1917).

⁴⁾ Lehrb. der allgem. Ch., I, 799 (1891).

mittlerer Stärke darstellt. Methylorange stellt eine einwertige Säure von mittlerer Stärke dar, die wir der Einfachheit halber mit MH bezeichnen wollen.

Die Lösung der freien Säure ist rot gefärbt, diejenige seiner Alkalosalze dagegen intensiv gelb.

In ganz verdünnter wässriger Lösung dissoziiert die freie Indikatoräsäure zum großen Teil nach der Gleichung



Da die Lösung den Indikator überwiegend in der Form von M' -Ionen enthält, erscheint sie gelb gefärbt mit einem Stich gegen rot.

Durch Zusatz von wenigen Tropfen einer starken 0.1-n Säure gelangen jedoch genügend H-Ionen in die Lösung, um das Gleichgewicht von Gl. 1 so weit nach links zu verschieben, daß die Farbe deutlich nach rot umschlägt infolge der vermehrten Bildung von roten MH -Molekülen.

Wenn durch sorgfältigen Zusatz von Säure die Dissoziation nur so weit zurückgedrängt wird, daß die rot gefärbte freie Säure und das gelbe Anion M' in gleicher Konzentration vorhanden sind, so beobachtet man als Mischfarbe von gelb und rot ein typisches Orange. Dies ist die sogenannte Umschlagsfarbe des Indikators.

Ein Indikator, der zur Hälfte aus dem freien Zustand in sein Salz umgewandelt ist, befindet sich auf dem Umschlagspunkt. Für die zugehörige Azidität, resp. Alkalität besitzt ein Indikator die größte Empfindlichkeit.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gl. 1 führt zu

$$K = \frac{(M')(H^*)}{(MH)} \quad \dots \dots \dots \quad 2)$$

Das heißt: Das Verhältnis der sauren zur basischen Form des Indikators ist proportional der H-Konzentration der Lösung.

Für die Azidität des Umschlagspunktes, wo $(M') = (MH)$, erhält man

$$(\Pi^*) = K_{MH}$$

das heißt: Die Gleichgewichtskonstante ist der numerische Wert der Azidität beim Umschlagpunkt des Indikators.

In der Maßanalyse werden wir die Indikatoren ausführlicher behandeln und beschränken uns daher hier auf die Angabe von einigen wichtigen Beispielen.

Indikator	P_H beim Umschlagspunkt	Farbe	Indikator-konzentration
Methylorange		sauer: rot alkalisch: gelb	0.1 ccm 10% Lös. zu 100 ccm
Methylrot	3.6	orange	0.1 ccm 10% Lös. zu 100 ccm
	5.5	sauer: rot alkalisch: gelb	
Lackmus	6	gelb mit deutlicher Änderung gegen rot	
	7	sauer: rot alkalisch: blau	1 ccm von 2% iger Lös. aus Kahlbaums Extrakt zu 100 ccm
	8	rot mit deutlicher Änderung gegen blau	
Phenolphthalein	9	blau mit deutlicher Änderung gegen rot	
		sauer: farblos alkalisch: rot	
		schwach rötlich	0.7 ccm 1% ige Lös. zu 100 ccm
		rötlich	

Der Neutralpunkt.

Den neutralen Zustand haben wir im chemisch reinen Wasser. Wir können nun aus der sicher vorhandenen elektrischen Leitfähigkeit des Wassers auf eine minimale Dissoziation desselben nach der Gleichung



schließen. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist dann:

$$\frac{(H^+)(OH^-)}{(H_2O)} = K \dots \dots \dots \quad 2)$$

Da nun aber die Konzentration des Wassers (H_2O) = Zahl der Wassermoleküle pro Liter im reinen Wasser sowohl wie in allen