

## 369. J. Wieland: Ueber Indicatoren für Alkalimetrie.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Seit einiger Zeit beschäftigt mich eine vergleichende Untersuchung der Indicatoren für Alkalimetrie. Dieselbe ist zum Theil überholt worden durch eine kürzlich veröffentlichte Arbeit von Robert Thomson (Chem. News, vol. 47, No. 1216 und 1217; diese Berichte XVI, 976). Thomson's Versuche gingen insofern weiter als die meinigen, als er das Verhalten der Indicatoren auch bei Gegenwart von Salzen und verschiedenen organischen Säuren prüfte, andererseits aber hat er weniger Indicatoren als ich, nämlich nur Lackmus, Methylorange, Phenacetolin und Phenolphthaleïn in Untersuchung gezogen, so dass nachfolgende Notiz vielleicht noch einiges Interessante zu bieten vermag.

Von Miller<sup>1)</sup> hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass eine wässrige Lösung von Tropäolin 00 bei einer grossen Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren unempfindlich ist gegen Kohlensäure, daher die Titration in der Kälte gestattet. Die Unempfindlichkeit des Tropäolins gegen fast alle organischen Säuren, ferner gegen neutrale Metallsalze hat diesem Farbstoffe eine weitere Verwendung gesichert. Was indess seine Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren betrifft, so ist ihm hierin die Lackmustinktur überlegen. Lunge<sup>2)</sup> hat nun eine grössere Anzahl von Azofarbstoffen auf ihre Verwendung zu Indicatoren untersucht und im Methylorange einen Indicator gefunden, der bei gleichem Verhalten wie Tropäolin dasselbe an Empfindlichkeit weit übertrifft. Ich habe nun noch weitere Azofarbstoffe verglichen und auch früher empfohlene Indicatoren in das Bereich meiner Untersuchung gezogen. Diese hat ergeben, dass Aethylorange der empfindlichste aller Indicatoren ist.<sup>3)</sup> Es übertrifft sowohl an Schärfe des Farbenwechsels als auch an Empfindlichkeit noch das Methylorange, vor allem aber die Lackmustinktur. Das Aethylorange verwende ich in Lösung von 0.05 pCt., wovon 2 Tropfen zur Färbung von circa 50 ccm genügen.

Ich stelle die von mir geprüften Indicatoren ihrer Güte nach geordnet zusammen, wobei Empfindlichkeit und Schärfe des Uebergangs in gleicher Weise berücksichtigt sind. Die Empfindlichkeitsangaben bedeuten die Anzahl von Cubikcentimetern Hundertstel Normalalkali oder Säure, welche zur Erzielung des Uebergangs in circa 50 ccm Flüssigkeit nöthig sind. Bei Phenolphthaleïn, Nitrophenol, Flavescin, Eupittonsäure und den Rosolsäuren tritt die betreffende Färbung zwar schon nach Zusatz weniger Tropfen ein, verschwindet aber wieder.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 460.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1944.

<sup>3)</sup> Fast noch empfindlicher ist das alizarinsulfosaure Natron, das aber nur bei Titration von Carbonaten einen schönen Uebergang zeigt.

N a m e	Uebergang bei Titirung von Alkali mit Säure	Empfindlichkeit gegen	
		Säure	Alkali
<b>I. Gegen Kohlensäure unempfindlich.</b>			
Aethylorange . . . . .	orange in rosa	0.3—0.5	—
Methylorange . . . . .	gelb in orange	0.3—0.5	—
Phenacetoin . . . . .	gelb in rosa	0.8—1.0	—
Alizarinsulfosaures Natron . . . . .	braunroth in gelbgrün { bei KOH von roth in orange { bei Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> von roth in gelb	0.3	0.3 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Cochemille . . . . .	blauroth in gelbroth	0.1	0.6
Tropäolin 00 . . . . .	gelb in orange	—	0.3
Fluorescëin . . . . .	verliert die Fluorescenz	{ wenig empfindlich	{
<b>II. Gegen Kohlensäure empfindlich.</b>			
Nitrophenol . . . . .	gelb in farblos	—	0.5
Phenolphthalëin . . . . .	blau in farblos	—	1.5—2.0
Flavescin . . . . .	gelb in farblos	—	0.5—1.0
Alizarin . . . . .	blauroth in gelb	0.3	—
Lackmus nach Kretschmar . . . . .	blau in gelbroth	0.5	—
Pararosaensäure . . . . .	roth in gelb	—	0.6
Empittonensäure . . . . .	blau in braunroth	—	0.9
Rosaensäure . . . . .	blauroth in roth	—	0.6

Die zusammengeklammerten Indicatoren stehen sich in Bezug auf Schärfe des Uebergangs nahe.

Genauere Details über die einzelnen Indicatoren mit Beleganalysen folgen in Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chemie.

Die untersuchten Farbstoffe verdanke ich der Güte der HHrn. Dr. Caro und Dr. O. Witt.

München im Juli. Laboratorium der techn. Hochschule.

**370. Oscar Miller: Ueber den Nachweis der freien Schwefelsäure neben schwefelsaurer Thonerde.**

(Eingegangen am 28. Juli.)

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen des Hrn. Wieland habe ich versucht, die Azofarbstoffe zum Nachweis der freien Schwefelsäure neben Thonerdesulfat zu benutzen, denn Jedermann weiss, dass es für den Papierfabrikanten von grosser Wichtigkeit ist, die Anwesenheit von freier Schwefelsäure zu constatiren. Dieselbe zerstört nicht nur das Ultramarin, sondern scheidet auch, wenn in nennenswerthen Quantitäten vorhanden, aus dem Leim feine Harztheilchen aus, die im Papier, als durchsichtige Flecken erscheinen.

Lunge hat, wie es scheint, die von von Miller angegebene Reaction des Tropäolins 00 auf den Nachweis der freien Schwefelsäure in der schwefelsauren Thonerde angewendet (chem. techn. Repertorium 1878, p. 439; Chem. Industrie I, 415). Nähere Angaben von ihm hierüber sind mir jedoch nicht bekannt geworden. Ich habe das Verhalten von Tropäolin, Methyl- und Aethylorange mit den bisher vorgeschlagenen Reactionen des Blauholzes (Giseke, Dingler's Journal 183, 43; Zeitschrift für analytische Chemie VI, 253; Feichtinger, Dingler's Journal 247, 218—220), des Ultramarinpapiers (Stein, Zeitschr. für analyt. Chemie V, 289) u. s. w. verglichen.

Meine Versuche haben ergeben, dass unter allen bekannten Reactionen die des Methylorange nicht nur den sichersten Nachweis, sondern auch die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure neben schwefelsaurer Thonerde gestattet.

Ich konnte mit diesem Indicator noch 0.01 g freie Säure im Liter (neben 0.6450 g schwefelsaurer Thonerde) und sogar die Dissociirung der schwefelsauren Thonerde beim Kochen ihrer wässrigen Lösung nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung der freien Säure zog ich diese von der schwefelsauren Thonerde kalt mit Alkohol aus, verdampfte den alkoholischen Auszug auf dem Wasserbade bei sehr kleiner Flamme