637. G. Lunge: Zur Kritik verschiedener für die Maassanalyse neu vorgeschlagener Indicatoren.

(Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Zahl der in neuerer Zeit für die Alkalimetrie und Acidimetrie in Vorschlag gebrachten Indicatoren ist schon eine ungemein grosse, und vermehrt sich fortwährend, was nicht verhindert, dass viele chemische Institute so gut wie gar keine Notiz von ihnen nehmen und nach wie vor beim Unterricht die durch die Zeit anscheinend geheiligte Lackmustinctur ganz oder fast ausschliesslich anwenden. Dies ist befremdlich, nicht nur weil die Lackmustinctur gegenüber mehreren dieser neuen Indicatoren in Bezug auf Bequemlichkeit und Empfindlichkeit weit zurücksteht, sondern namentlich auch, weil schon längst bekannt ist, dass durch das, bei Lackmustinctur ja häufig unvermeidliche, Kochen während der Titrirung ganz erhebliche Ungenauigkeiten durch Aufnahme von Alkali aus dem Glase hervorgerufen werden, wenn man dabei (wie es wohl sehr oft vorkommt!) gewöhnliche, nicht böhmische Bechergläser oder Porzellanschalen anwendet. Wie jeder andere Chemiker, welcher darauf geachtet hat, habe auch ich reichliche Erfahrungen in dieser Beziehung gesammelt.

Verschiedene der neuen Indicatoren gestatten, da sie gegen Kohlensäure (auch Schwefelwasserstoff und andere sehr schwache Säuren) unempfindlich sind, ein Titriren in der Kälte, und sind mithin der Lackmustinctur schon darum vorzuziehen, sind aber ausserdem meist auch noch weit empfindlicher. Die Empfindlichkeit einer Anzahl von Indicatoren und ihre Anwendbarkeit für alle möglichen Einzelfälle ist namentlich von R. S. Thomson in umfassender und theilweise grundlegender Weise untersucht worden (Chemical News 47, 123; 135; 184; 49, 32; 38; 119; 52, 18; 29; auszüglich in diesen Berichten XVI, 976; 1513; XVII (Ref.) 117; 185; XVIII (Ref.) 582). Thomson findet, in Uebereinstimmung mit vielen anderen Beobachtern, das von mir 1878 vorgeschlagene Methylorange 1) als einen der empfindlichsten und brauchbarsten Indicatoren für Alkalien, Mineralsäuren und viele andere Fälle. Die zuweilen gegen dasselbe erhobenen Einwendungen sind darauf zurückzuführen, dass man, trotz meiner Warnung, die Färbung zu intensiv macht oder in der Wärme titrirt, unter Umständen auch darauf, dass dem Betreffenden nicht

¹) Dieser Körper, die Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, ist im Handel zuerst als »Poirrier's Orangé III«, dann auch als »Helianthin« aufgetreten. Letzteren Namen findet man aber auch anders verwendet, und habe ich daher den obigen, die Abstammung nach Art von »Methylviolett« einigermaassen andeutenden Namen vorgeschlagen, der sich ja auch schon ziemlich eingebürgert hat.

Methylorange, sondern eines der Witt'schen Tropaeoline geliefert worden ist, welche freilich als Farbstoffe weit besser, nämlich weniger säureempfindlich, aber gerade aus diesem Grunde als Indicatoren weniger brauchbar sind.

In letzter Zeit haben die HH. B. Fischer und O. Philipp (Arch. Pharm. [3] 23, 434; im Auszuge diese Berichte (Ref.) XVIII, 583) einen neuen Indicator empfohlen, welcher sich von dem Methylorange nur durch das Fehlen der Sulfogruppe unterscheidet, also einfach Dimethylamidoazobenzol ist. Nach ihnen soll dieser Körper dem Methylorange vorzuziehen sein, weil er bessere Farbenübergänge gäbe und empfindlicher sei. Ich habe diese Angaben geprüft, aber sie durchaus nicht bestätigt gefunden. Der neue Indicator giebt bei gleicher Concentration ganz ähnliche Nüancen und Farbenübergänge wie das Methylorange, ist aber nicht ganz so empfindlich wie dieses, was wohl daher kommen mag, dass er in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich ist. Meine Ergebnisse sind von Hrn. R. J. Thomson, den ich um vergleichende Prüfung beider Indicatoren ersuchte, nach gefälliger brieflicher Mittheilung desselben durchaus bestätigt worden. Der Indicator der HH. Fischer & Philipp ist keineswegs leichter darzustellen als das Methylorange (bei dem einfach Sulfanilsäure an die Stelle des Anilins tritt) und ist mithin in keiner Weise dem Methylorange vorzuziehen.

Es wurden ferner, namentlich in Verbindung mit den in der vorhergehenden Mittheilung erwähnten Versuchen über die Umwandlung von Natriumcarbonat in Aetznatron, Versuche mit zwei neuen Indicatoren angestellt, welche R. Engel und J. Ville (Compt. rend. 100, 1074) zur Bestimmung von ätzenden neben kohlensauren Alkalien vorgeschlagen haben. Der erste derselben ist Indigblauschwefelsäure; aber mit dieser erhält man nur allmähliche Farbenübergänge und keine brauchbaren Analysen-Zahlen. Empfindlicher sollte das Baumwollblau C4L von Poirrier sein. Die Fabrik in St. Denis übersendete mir auf mein Ersuchen freundlichst ein Quantum dieses Farbstoffs. dem Baumwollblau ist der Uebergang von hellrosa durch violett nach rein blau allerdings sehr schön, und scharf zu beobachten. Aber leider findet dieser Uebergang, wie genau ausgeführte Parallelversuche zeigten, ganz entschieden schon statt, ehe das ätzende Alkali vollständig gesättigt ist; statt 10.0 ccm der Normalsäure wurden im Durchschnitt nur 9.50 ccm verbraucht. Mithin wäre auch dieser Indicator weit davon entfernt, die für Analysen erforderliche Genauigkeit zu gewähren.

Die im Vorstehenden erwähnten Versuche sind ausser von mir selbst auch von den HH. Jakob Schmid und Gottfr. Hoffmann ausgeführt worden.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.