

**272. R. Robl: Umbelliferon als fluoreszierender Indikator.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. Juli 1926.)

Die Neutralisationsmethoden der Maßanalyse erfordern Indicatoren, mit deren Hilfe die zur Neutralisation erforderliche Menge Säure oder Base ermittelt werden kann. Da die Wirkungsweise dieser Indicatoren darin besteht, daß sich die Farbe der Lösung ändert, je nachdem ein Überschuß von Wasserstoff- oder Hydroxyl-Ionen vorhanden ist, so kann man die Neutralisationsmethoden mit den üblichen Indicatoren nur bei farblosen oder schwach gefärbten Lösungen ausführen. In solchen Fällen, in denen die Eigenfarbe der Lösung die Färbung des Indicators verdeckt, ist man auf die Titration unter Anwendung elektrischer Methoden — Leitfähigkeits-Bestimmungen, potentiometrische Messungen — angewiesen. Es dürfte daher für die Maßanalyse ein Indikator willkommen sein, den man auch bei dunklen bzw. gefärbten Lösungen benutzen kann.

Bei weiteren Untersuchungen organischer Verbindungen mit der Analysen-Quarzlampe der Quarzlampen-Gesellschaft Hanau<sup>1)</sup> fand ich, daß, neben anderen Abkömmlingen des Cumarins, ganz besonders das Umbelliferon in wäßriger Lösung eine außerordentlich starke Änderung der Fluoreszenzfähigkeit zeigt, je nachdem sich in der Lösung ein Überschuß an H- bzw. OH'-Ionen befindet. Während sowohl die wäßrige als auch ganz besonders die alkalische Lösung des Umbelliferons prächtig himmelblau fluorescieren, löscht der geringste Überschuß an H-Ionen die Fluoreszenz aus. Eine ähnliche Beobachtung machte Krüger<sup>2)</sup> vor 50 Jahren beim Fluorescein und empfahl diesen Stoff als Indikator bei der Titration gefärbter Lösungen; doch scheint sich diese Methode, die schon bei der Bestimmung von Essigsäure versagt, nicht weiter eingebürgert zu haben.

Das Umbelliferon läßt sich durch Kondensation von Äpfelsäure und Resorcin mit konz. Schwefelsäure nach der Methode von H. v. Pechmann<sup>3)</sup> bequem darstellen und ist nach Entfärben der wäßrigen Lösung des Rohproduktes mit Tierkohle und einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol genügend rein.

Im festen Zustande fluoresciert der Stoff im Licht der Analysen-Quarzlampe nicht. Die wäßrige Lösung zeigt jedoch eine schwach himmelblaue Fluoreszenz. Als Indikator benutzte ich 10 Tropfen einer Lösung von 0.1 g Umbelliferon auf  $\frac{1}{2}$  l Wasser. Die zu titrierende Lösung befand sich in einer Porzellan-Kasserolle von 15 cm Durchmesser, die man bequem in dem Gehäuse der Quarzlampe unterbringen kann. Es empfiehlt sich, eine zweite Porzellanschale mit einer Vergleichslösung hineinzustellen. Die Bürette mit der Maßflüssigkeit befand sich dicht neben der Lampe und war schräg in einem Stativ eingespannt. Es war auf diese Weise leicht möglich, mit der linken Hand die Flüssigkeit in der Kasserolle in Bewegung zu halten und mit der rechten Hand den Hahn zu bedienen. War der Inhalt der Kasserolle sauer, dann erschien er nach Zugabe des Indicators ganz schwach bläulich, da ja das Filter etwas blaues Licht noch hindurchläßt. Um jeden Tropfen zugesetzter Lauge bildete sich sofort ein intensiv himmelblau fluoreszierender

<sup>1)</sup> R. Robl, Z. Ang. **39**, 608 [1926].<sup>2)</sup> F. Krüger, B. **9**, 1572 [1876].<sup>3)</sup> H. v. Pechmann, B. **17**, 929 [1884].

Hof, der beim Umschwenken der Lösung wieder verschwand. Schließlich blieb die Fluorescenz stehen. Der Umschlag zur Fluorescenz erfolgt scharf bei Zugabe von 1 Tropfen  $n/_{10}$ -Lauge. Mit einem Borat-Salzsäure-Gemisch nach Sörensen<sup>4)</sup> wurde das Umschlagsintervall nicht-fluoreszierend  $\rightarrow$  fluoreszierend festgestellt. Es liegt zwischen  $P_H = 6.5$  und  $P_H = 7.6$ . Zum Vergleich seien die Umschlagsintervalle von Neutralrot  $P_H = 6.8$  bis  $P_H = 8.0$  und Phenol-phthalein  $P_H = 8.2$  bis  $P_H = 10.0$  genannt<sup>5)</sup>. Daraus ergibt sich, daß man Umbelliferon als Fluorescenz-Indicator bei der Titration starker und schwacher Säuren mit starken Basen benutzen kann. In der Tat ergab sich bei der Titration von Salzsäure, Essigsäure, Citronensäure und Weinsäure völlig derselbe Verbrauch an  $n/_{10}$ -Natronlauge bis zum Auftreten der Fluorescenz, der auch im Parallelversuch mit derselben Menge Säure und Phenol-phthalein als Indicator benötigt wurde. Sehr schwache Säuren, wie z. B. Borsäure und Kohlensäure, lassen sich nicht titrieren. Da der Umschlag — nicht-fluoreszierend  $\rightarrow$  fluoreszierend — auch nach dem Anfärben der Lösung, z. B. mit Fuchsin, sowie bei der Titration von Himbeersaft und Rotwein sehr deutlich zu sehen ist, dürfte sich die Anwendung von Umbelliferon als Fluorescenz-Indicator bei der Titration saurer, gefärbter Lösungen empfehlen, wie sie bei Nahrungsmittel-Untersuchungen (Wein, Fruchtsaft) oder aber bei Boden-Untersuchungen vorliegen. Aus dem Vorstehenden ergibt sich eine neue praktische Anwendungs-Möglichkeit der Analysen-Quarzlampe im chemischen Laboratorium.

**273. E. Wedekind und W. Albrecht: Kennzeichnung der verschiedenen Arten von Eisen(III)-oxyden und Eisen(III)-oxydhydraten durch ihre unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften (I).**

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 19. Juni 1926.)

Im Verlauf früherer Arbeiten hat der eine von uns einige Regeln abgeleitet, aus welchen die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von Verbindungen der ferromagnetischen, paramagnetischen und latentmagnetischen Metalle von gewissen Faktoren hervorgeht; besonders ausgesprochen ist z. B. die Beziehung zur Wertigkeit in dem Sinne, daß die Magnetisierbarkeit der Sauerstoffverbindungen mit abnehmender Wertigkeit zunimmt, und daß bei Vorhandensein von salzartigen Oxyden mit gemischter Wertigkeit<sup>1)</sup> (wie von  $Mn_3O_4$ ,  $Cr_3O_4$  usw.) diese das Maximum der Magnetisierbarkeit besitzen<sup>2)</sup>. Eine unerwartete Eigentümlichkeit, über die bisher noch nicht berichtet wurde, ist die Tatsache, daß im allgemeinen die Hydroxyde der in Betracht kommenden Metalle stärker magne-

<sup>4)</sup> siehe P. L. Sörensen, *Bio. Z.* **21**, 177 [1909].

<sup>5)</sup> I. M. Kolthoff: *Der Gebrauch von Farben-Indicatoren*, J. Springer, Berlin 1921, S. 144.

<sup>1)</sup> z. B. bei den Vanadiumoxyden, vergl. E. Wedekind und C. Horst, *B.* **45**, 269 [1912].

<sup>2)</sup> E. Wedekind und C. Horst, *B.* **48**, 107ff. [1915], sowie E. Wedekind und P. Hausknecht, *B.* **46**, 3763 [1919].