

Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie / von Fritz Glaser.

Contributors

Glaser, Fritz.

Publication/Creation

Wiesbaden : C.W. Kreidel, 1901.

Persistent URL

<https://wellcomecollection.org/works/mn9fmrz8>

License and attribution

Conditions of use: it is possible this item is protected by copyright and/or related rights. You are free to use this item in any way that is permitted by the copyright and related rights legislation that applies to your use. For other uses you need to obtain permission from the rights-holder(s).



Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
<https://wellcomecollection.org>

DR. FRITZ GLASER

INDIKATOREN —
DER
ACIDIMETRIE UND ALKALIMETRIE.

WIESBADEN

C. W. KREIDEL'S VERLAG

K911

Presented to
University College.
London.

by

Sir William Baylis.

Med
K911



22500565652

W. M. Bayliss

~~Institute of Physiology,
University College.~~

~~Institute of Physiology,
University College.~~

1800

INDIKATOREN
DER
ACIDIMETRIE UND ALKALIMETRIE.



Digitized by the Internet Archive
in 2016

<https://archive.org/details/b28120127>

INDIKATOREN
DER
ACIDIMETRIE UND ALKALIMETRIE.

VON

DR. FRITZ GLASER.



WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1901.

Alle Rechte vorbehalten.

8450 958

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY	
Coll.	WelMCmec
Coll.	
No.	②D

Vorwort.

Über Indikatoren ist Zusammenfassendes in der deutschen Fachlitteratur bisher nur in einzelnen grösseren Werken mitgeteilt worden, welche entweder chemische Methoden überhaupt behandeln oder als Spezialwerke titrimetrischen Operationen dienen sollen. Im übrigen sind die einschlägigen Arbeiten in der Litteratur zerstreut und auch da, wo sie Zusammenfassendes bringen wollen, nicht erschöpfend. — Neuerdings ist in englischer Sprache ein Buch „Indicators and Test-Papers“ von A. J. Cohn bei John Wiley, New York, erschienen. Der Verfasser scheint aber den Inhalt seines Buches wesentlich aus bereits vorhandener Litteratur entnommen zu haben, ohne durch praktische Versuche das über dies Gebiet vorliegende Material in der Weise durchgearbeitet zu haben, wie man es bei einer Monographie verlangen dürfte, und wie es gerade bei den Indikatoren unbedingt notwendig ist.

Gerade ein systematisches Studium der Indikatoren im Laboratorium bietet eine ganze Menge für die Massanalyse wichtiger Gesichtspunkte, die häufig nicht genügend berücksichtigt werden und zum Teil nicht bekannt sind.

Vorliegende Arbeit soll kein selbständiges Ganze bilden, sondern eine Ergänzung zu den bereits vorhandenen die Massanalyse behandelnden Werken.

Der erste Teil des Buches ist den allgemeinen Eigenschaften der Indikatoren gewidmet, sofern diese für die Massanalyse Interesse bieten. Der zweite Teil enthält die Beschreibung der Indikatoren im einzelnen, sowie der Reagenzpapiere, auf Grund einer Einteilung, welche eine schnelle Orientierung in der analytischen Praxis ermöglicht. Selbstver-

ständig konnten nicht sämtliche Indikatoren ausführlich zur Sprache kommen. Es giebt ja eine ganze Anzahl, welche weniger wichtig sind oder deren Herstellung langwierig ist, und welche keinen Vorteil vor denjenigen bieten, die sich schon lange in der Laboratoriumspraxis bewährt haben.

Ich habe daher dieselben im Anschluss an die bekannteren Indikatoren ohne Rücksicht auf die für die letzteren massgebende Einteilung aufgeführt.

Obwohl ich im allgemeinen die Kenntnis der massanalytischen Prinzipien vorausgesetzt habe, dürfte vorliegende Arbeit auch für den Anfänger insofern von Interesse sein, als sie eine Anzahl theoretischer Betrachtungen enthält, welche zum Verständnis der massanalytischen Prinzipien beizutragen geeignet sind, und welche ausführlicher zusammengefasst meines Wissens noch nicht gebracht worden sind. Speziell gilt dies für die Theorie der Indikatoren selbst, allgemeiner für die Theorie der gelösten Körper, die „elektrische Dissoziationstheorie“, welche vielfach mit den Eigenschaften der Indikatoren im Einklange steht und durch diese häufig in sehr anschaulicher Weise eine Stütze findet.

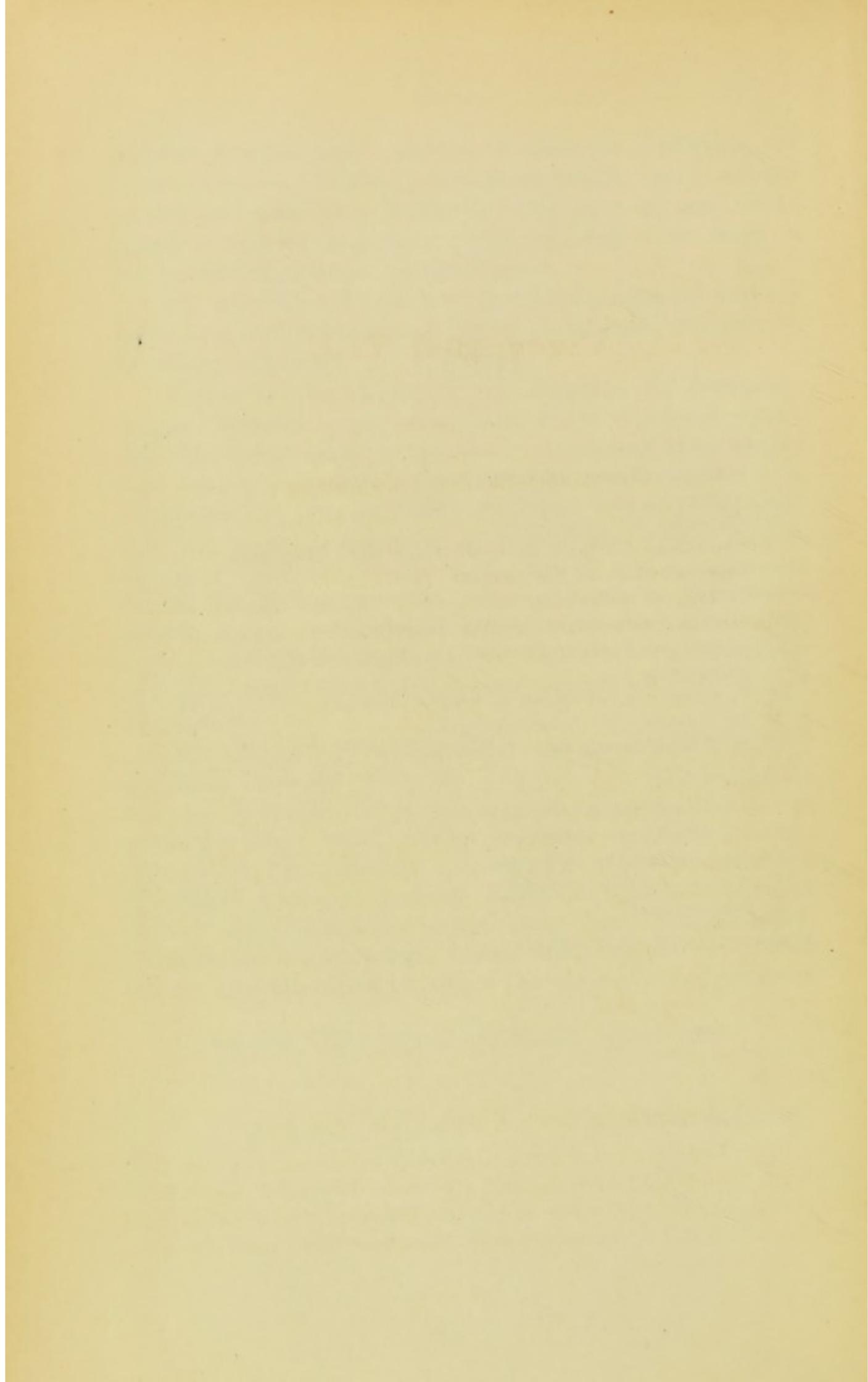
Für den mit den Titriermethoden vertrauten Chemiker dürfte das Buch vor allem zur schnellen Orientierung dienen. An einen Chemiker, dessen Arbeitsgebiet vielseitig ist, tritt oft genug die Frage heran, welchen Indikator er gerade in dem vorliegenden Falle benutzen soll, bzw. ob die ihm bekannten Indikatoren überhaupt genügen. Eine systematische Zusammenstellung der Indikatoren, welche über deren Anwendbarkeit orientierende Gesichtspunkte bietet, wird deshalb unter Umständen manchem Chemiker eine Reihe von Versuchen ersparen.

Chemisches Untersuchungsamt Mainz, August 1900.

Dr. Fritz Glaser.

Inhalt.

	Seite
Allgemeiner Teil	1—40
I. Charakteristik der Indikatoren	1
II. Anwendung eines Körpers als Indikator	1—4
III. Einteilung der Indikatoren	4—8
IV. Anwendung der Indikatoren auf Grund dieser Einteilung	8—10
V. Empfindlichkeit der Indikatoren	10—16
VI. Theorie der Indikatoren	16—23
VII. Einfluss verschiedener neutraler Flüssigkeiten	23—25
VIII. Einfluss der Reaktionsprodukte und der in Lösung befindlichen Salze	25—28
IX. Verhalten der Indikatoren in heissen Lösungen	28—30
X. Zur Kontrolle der Normallösungen	30—37
XI. Zur Klassifizierung neuer Indikatoren	37—40
Spezieller Teil	40—124
I. Alkaliempfindliche Indikatoren	40—65
II. Halbempfindliche Indikatoren	65—86
III. Säureempfindliche Indikatoren	86—105
IV. Weniger wichtige Indikatoren	105—112
V. Reagenzpapiere	112—124
Alphabetisches Sachregister	125—128



Allgemeiner Teil.

I.

Charakteristik der Indikatoren.

Unter Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie verstehen wir solche Körper, welche uns angeben, ob eine Flüssigkeit alkalisch, sauer oder neutral ist. Im engeren Sinne rechnen wir zu diesen Indikatoren solche Substanzen, welche durch bestimmte charakteristische Färbungen uns über den Neutralitätszustand einer Lösung aufklären, oder welche uns durch Änderung der Farbe den Endpunkt bezw. ein bestimmtes Stadium einer chemischen Reaktion anzeigen, ohne bei letzterer wesentlich, d. h. quantitativ, in Rücksicht zu kommen. Dieses Moment ist von besonderer Wichtigkeit für den Charakter eines Körpers als Indikator; denn die Änderung der Farbe eines Indikators beruht darauf, dass er mit in chemische Reaktion tritt. Die für die betreffende Reaktion angewandte Menge muss daher so gering sein, dass sie zahlenmässig nicht zum Ausdruck kommt.

Es erhellt schon daraus, dass nur verhältnismässig wenige Körper als Indikatoren im engeren Sinne dienen können. Einerseits müssen sie ja charakteristische Farbennuancen und Unterschiede im Farbenwechsel zeigen, andererseits müssen sie ein ausserordentlich starkes Färbevermögen besitzen, so dass zur Erkennung der Reaktion eine ganz geringe Menge genügt.

II.

Anwendung eines Körpers als Indikator.

Die Brauchbarkeit eines Indikators beruht wesentlich auf der Schärfe seines Farbumschlags. Das erste Erfordernis ist daher, dass die Farbentöne, welche die saure oder alkalische Reaktion anzeigen, möglichst verschieden sind. Wo diese Farbennuancen, wie

Erkennung
des Farben-
umschlags.

dies bei einzelnen Indikatoren der Fall ist, nicht sehr divergieren, muss dafür gesorgt werden, dass die verschiedenen Farbentöne sich gegenseitig nicht stören.

Als Beispiel dient hierfür Methylorange, einer der am häufigsten angewandten Indikatoren. Mit Alkalien wird er gelb, mit Säuren rot, in neutraler Lösung ist er orangefarben. Wendet man für die zu titrierende Flüssigkeit zu viel von dem Indikator an, so ist ein scharfer Übergang aus gelb in rot nicht zu beobachten, weil die orangerote Neutralfarbe stört. Man benutzt daher, um diese Zwischenfarbe zu unterdrücken, möglichst wenig von dem Indikator.

Die Erkennung des Farbenumschlags wird erleichtert, wenn man Vergleichsfärbungen heranzieht. Man färbt ein der zu titrierenden Flüssigkeit gleiches Quantum destilliertes Wasser mit dem Indikator ebenso stark als diese und titriert dann bis zu dem Punkt, bei welchem zwischen dem Farbenton beider Flüssigkeiten eine Differenz zu bemerken ist. Oder man versetzt das gleiche Quantum Wasser mit der gleichen Menge des Indikators und fügt soviel Normal-Säure bzw. Lauge hinzu, bis ein scharfer Umschlag erfolgt ist. Die für diesen blinden Versuch verbrauchte Menge an Säure oder Lauge ist als Korrektur nachher in Abzug zu bringen. Dieser Fall kommt besonders dann in Anwendung, wenn man eine grosse Menge Flüssigkeit zu titrieren hat.

Bei anderen Indikatoren hat man durch Zusatz gewisser indifferenten Farbstoffe störende Nuancen zu beseitigen gesucht. Dies bei Lakmoïd, welches in alkalisch reagierenden Flüssigkeiten häufig einen Stich ins violette zeigt, der die reine blaue Farbe schwächt. Durch Zusatz von Malachitgrün oder α -Naphtolgrün wird dieser violette Ton aufgehoben.

Im übrigen benutzt man zur deutlichen Erkennung der Farben weisse oder gefärbte Unterlagen, Papier oder Porzellanplatten. Auch die Wahl der Gefässe, in welchen man titriert, ist nicht unwesentlich; am besten sind solche, welche eine möglichst dicke Flüssigkeitsschicht durchblicken lassen. Sehr vorteilhaft sind kleine, 200 bis 300 ccm fassende Kolben mit ganz kurzem und weitem Hals. Die Flüssigkeit lässt sich in diesen Kolben während des Titrationsprozesses fortwährend in lebhafter Bewegung halten, ohne dass man ein Verspritzen befürchten muss.

Die Art und Weise, wie man sich gegen das Licht stellt, ob man im durchfallenden oder reflektierten Licht beobachtet, ist gleichfalls häufig von Wichtigkeit, besonders wenn der Farbenumschlag nicht plötzlich, sondern allmählich stattfindet.

Zu Anfang der Titration giebt man meist die Säure oder Lauge schneller zu; erst, wenn man sich dem Ende des Titrationsprozesses nähert, ist man mit der Zugabe der Säure oder Lauge vorsichtiger.

Ist der Farbumschlag momentan, so ist man in der Regel über den Neutralisationspunkt nicht im Zweifel. Etwas schwieriger wird oft die Erkennung des Neutralisationspunktes, wenn der Übergang allmählich stattfindet. Man beobachtet dann jeweils die Stelle, an welcher der letzte Tropfen Säure oder Alkali eingefallen ist. Zeigt dieser Einfallspunkt noch eine Differenz mit der umgebenden Flüssigkeit, so ist der Neutralpunkt noch nicht erreicht. Oder man lässt, falls man über den Neutralisationspunkt im Zweifel ist, einen Tropfen der Titriersäure oder -Lauge ganz vorsichtig zufließen, ohne die Flüssigkeit zu erschüttern. Man beobachtet noch einmal, ehe der Tropfen verteilt ist, die Nuance der Färbung und schüttelt dann plötzlich kräftig um. Es lassen sich dann ganz geringe Farbenunterschiede vor und nach dem Umschütteln erkennen.

Bei künstlicher Beleuchtung büßen einzelne Indikatoren an Empfindlichkeit ganz wesentlich ein; andere dagegen, wie Methylorange, Cochenille, Kongorot, Fluoresceïn, Galleïn, Alizarin, Curcumin, Phenolphthaleïn, lassen bei Abendbeleuchtung einen Farbumschlag recht wohl erkennen. Im allgemeinen ist aber auch der Gebrauch dieser Indikatoren bei künstlicher Beleuchtung nicht zu empfehlen. Einerseits weichen die Farbenunterschiede doch von denjenigen ab, welche man bei Tageslicht zu beobachten gewohnt ist; andererseits bietet die moderne Beleuchtungstechnik so viele Variationen in der Färbung des Lichtes und der Helligkeit, dass sich hier keine bestimmten Vorschriften geben lassen, zumal der Farbensinn gerade bei künstlicher Beleuchtung ganz individuell ist und stark variiert.

Künstliche
Beleuch-
tung.

Bei genauen Titrationen sind leicht angreifbare Gläser zu vermeiden, dies speziell, wenn der Titrationsprozess in der Wärme vorgenommen werden soll. Hier ist besonders das von der Firma Schott und Gen. in Jena gelieferte Glas zu empfehlen, welches von Alkali kaum merklich angegriffen wird.

Im allgemeinen ist die Konzentration der Indikatoren, wie sie in dem speziellen Abschnitt angegeben ist, so gewählt, dass bei Titrierungen mit $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefel- oder Salzsäure bzw. $\frac{1}{10}$ Normal-Natron- oder Kalilauge 3 bis 5 Tropfen von der Indikatorlösung auf 50 ccm destilliertes Wasser für einen scharf ausgesprochenen Farbumschlag genügen.

Einfluss der
Konzentration.

Überhaupt sind die Übergänge sämtlicher Indikatoren bei der Titrierung mit solch starken Agentien, wie es Natron- oder Kalilauge

und Schwefelsäure oder Salzsäure sind, wenn die Verdünnung nicht zu weit geht, meist von idealer Schärfe. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Lauge bzw. die Säure nicht so stark ist. Wir müssen ja berücksichtigen, dass die Indikatoren selbst an der Reaktion teilnehmen, insofern als sie dabei Salze bilden oder in ihren Basen- bzw. Säurebestandteil zerlegt werden. Darauf beruht eben der Farbenwechsel.

Ein Hauptfordernis für die Brauchbarkeit eines Indikators im Einzelfalle ist die Gegenwart eines Körpers, welcher die Bildung resp. die Zerlegung des Indikatorsalzes bewirken kann. Die Indikatoren sind aber selbst Basen, Säuren oder Salze von verschiedener Stärke und Bindung, wie dies schon die Thatsache beweist, dass man durchaus nicht alle gleichmässig anwenden kann.

III.

Einteilung der Indikatoren.

Man hat gewöhnlich zwischen kohlenensäure-empfindlichen und unempfindlichen Indikatoren unterschieden, ausgehend von der Thatsache, dass die einen auf freie Kohlenensäure reagieren, die anderen nicht, ferner dass die einen in stark verdünnter Lösung an der Luft sehr schnell den Umschlag in sauer zeigen, falls die betreffende Flüssigkeit neutral oder nur sehr schwach basisch reagierte, die anderen an der Luft unverändert bleiben. Wir werden aber unten sehen, dass dieser Übergang in sauer aus neutraler oder schwach basischer Reaktion durchaus nicht durch die Kohlenensäure der Luft bewirkt wird, und dass überhaupt die Empfindlichkeit gegen Kohlenensäure nur ein Spezialfall ist, der nicht als Charakteristikum für die Indikatoren im allgemeinen dienen kann.

I. Gruppe.

Wenn wir vielmehr die Eigenschaften der Indikatoren nach den verschiedenen Richtungen verfolgen, so werden wir dazu geführt, auf Grund ihrer chemischen Konstitution drei Gruppen zu unterscheiden. Die erste Gruppe umfasst diejenigen Indikatoren, welche entweder schwach basischer oder ausgeprägt saurer Natur sind. Es ist offenbar, dass mit den ersteren nur starke Säuren beständige Salze zu bilden vermögen, und dass umgekehrt schon schwache Basen leicht imstande sind, die Verbindung des basischen Indikatormoleküls mit einer starken Säure zu lösen.

Auf der anderen Seite bildet ein Indikator mit ausgeprägt sauren Eigenschaften auch mit schwächeren Basen Salze, welche nur durch relativ starke Säuren zerlegt werden können.

Zusammengefasst haben wir demnach bei der ersten Gruppe gegen Alkali empfindliche, gegen Säuren dagegen unempfindliche Indikatoren.

In der zweiten Gruppe sind Indikatoren mit Säurecharakter II. Gruppe. zusammengestellt, welcher auf die Anwesenheit mehrerer schwach negativer Gruppen zurückzuführen ist. (Meist Hydroxylgruppen, die durch Gegenwart von O oder NO₂ verstärkt sind.) Sie bilden ziemlich leicht mit Basen Salze, die aber, dem schwachen Säurecharakter der Indikatoren entsprechend, nicht sehr beständig sind und schon durch relativ schwächere Säuren zerlegt werden. Sie sind gegen Säuren empfindlicher als die Indikatoren der ersten Gruppe gegen Basen dagegen weniger empfindlich.

Diese „halbempfindlichen“ Indikatoren bilden den Übergang III. Gruppe. zu der dritten Gruppe, die durch ein sehr schwaches Säuremolekül charakterisiert ist. (Meist eine Hydroxylgruppe.) Demgemäss vereinigen sich die Glieder dieser Gruppe mit Basen zu Salzen, welche schon durch schwache Säuren zerlegt werden können. Im Gegensatz zu der ersten Gruppe zeigen die Glieder dieser Reihe daher grosse Empfindlichkeit gegen Säuren und geringe Empfindlichkeit gegen Basen.

I. Gruppe.

(Methylviolett)
 Jodeosin
 Tropäolin 00
 Methyl- und Äthylorange, Helianthin, Dimethylamidoazobenzol
 Kongorot
 Benzopurpurin
 Cochenille
 Lakmoïd

II. Gruppe.

Fluoresceïn
 Phenacetolin
 Alizarinsulfosaures Natron
 Hämatoxylin
 Galleïn
 Alizarin
 Orseille
 Lakmus
 p. Nitrophenol

III. Gruppe.

Rosolsäure
 Tropäolin 000
 Curcuma
 Curcumin W
 Flavescin
 Phenolphthaleïn
 α -Naphtholbenzeïn
 (Poirriers Blau C₄B.)

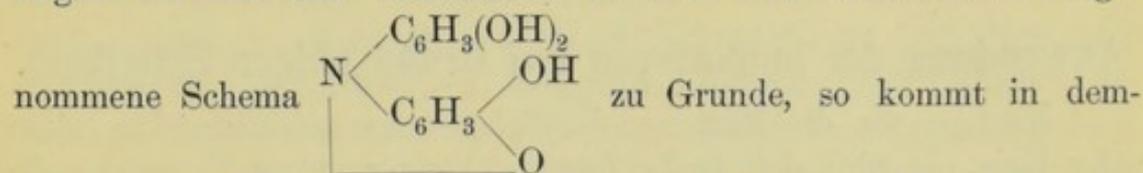
Methylviolett und Poirriers Blau C₄B sind hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt. Sie zeigen eine solche Unempfindlichkeit gegen Säuren bzw. Basen, dass sie als Indikatoren praktisch kaum in Betracht kommen können. Sie bieten aber als Anfangs- bzw. Endglieder der ganzen Reihe in theoretischer Beziehung interessante Anhaltspunkte (s. Seite 21 und 22).

Ausser den genannten Indikatoren existieren noch eine ganze Anzahl in Form teils natürlich vorkommender teils künstlich dargestellter Farbstoffe. Sie sind aber hier nicht erwähnt worden, weil sie wenig Interesse bieten und zum Verständnis der nachfolgenden Erörterungen nichts Neues bringen.

Scharf sind diese drei Gruppen nicht von einander getrennt; Lakmoïd bildet den Übergang zwischen der ersten und zweiten, Rosolsäure zwischen der zweiten und dritten Gruppe.

Soweit die Konstitution der Indikatoren bekannt ist, finden wir in der ersten Gruppe zum Teil Diazo- und Tetrazoverbindungen, welche durch Gegenwart einer oder mehrerer, ganz oder teilweise substituierter Amidogruppen den Charakter von Basen besitzen: (Methyl- und Äthylorange, Helianthin, Dimethylamidoazobenzol, Tropäolin 00, Benzopurpurin, Kongorot). Dass bei Methyl- und Äthylorange, Helianthin lediglich das basische Molekül der Träger der Eigenschaften des Indikators ist, nicht aber das ganze sulfurierte Molekül, erhellt daraus, dass die freie Base dieser Indikatoren, das Dimethylamidoazobenzol gleichfalls ein Indikator ist, der als solcher vollständig mit Methylorange übereinstimmt. Auch bei Kongorot haben sehr wahrscheinlich die beiden Sulfogruppen unmittelbar mit der Eigenschaft des Farbstoffs als Indikator nichts zu thun, sondern lediglich die beiden Amidogruppen, welche durch die Gegenwart der Sulfogruppen nur in ihren basischen Eigenschaften geschwächt sind und dadurch dem Farbstoff den Charakter eines schwach basischen Indikators verleihen. (Vergl. Kongorot Seite 56.)

Die Konstitution des Lakmoïdes ist noch nicht sicher ermittelt. Legen wir ihm das beistehende als am wahrscheinlichsten angenommene Schema

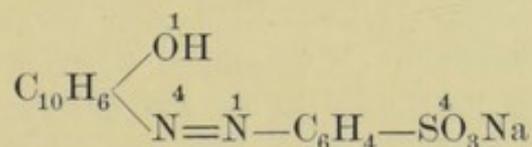


selben der schwache Basencharakter zum Ausdruck, der durch das Stickstoffatom bedingt wird, während durch die drei Hydroxylgruppen Lakmoïd zugleich als Säure gekennzeichnet wird. Durch diesen Doppelcharakter erklärt sich die Übergangsstellung, welche Lakmoïd zwischen der ersten und zweiten Gruppe einnimmt.

Jodeosin steht als Derivat des Fluoresceïns diesem sehr nahe. Durch den Eintritt von vier Jodatomen ist aber der negative Charakter der Hydroxylgruppen derartig verstärkt, dass wir es hier mit einer relativ starken Säure zu thun haben, die als Indikator in die erste Gruppe zu rechnen ist.

Bei den Indikatoren der zweiten und dritten Gruppe finden wir, soweit uns die Konstitution bekannt ist, Körper von phenolartigem Charakter. Die Beständigkeit der Salze dieser Indikatoren nimmt mit der Zahl der Hydroxylgruppen ab. p. Nitrophenol macht scheinbar eine Ausnahme, da es, obwohl nur eine Hydroxylgruppe vorhanden, zur zweiten Gruppe zählt. Es zeigt sich hier der Einfluss der Nitrogruppe, welche die Acidität des Indikators verstärkt.

Tropäolin 000 hat die Konstitution:



Seine grosse Säureempfindlichkeit beweist, dass die Sulfogruppe für seine Eigenschaft als Indikator ganz unwesentlich ist, dass vielmehr hier die in p. Stellung zum N-Atom befindliche Hydroxylgruppe massgebend ist.

Diese Betrachtungen können selbstverständlich nicht ohne weiteres auf diejenigen Indikatoren übertragen werden, deren Konstitution noch nicht bekannt ist. Sie sollen nur einen allgemeinen Anhaltspunkt geben zum Verständnis der Eigenschaften der Indikatoren, vor allem aber den Weg zeigen, welchen Indikator wir im Einzelfalle anwenden können.

IV.

Anwendung der Indikatoren auf Grund obiger Einteilung.

Kennen wir die Natur und Stärke einer zu titrierenden Säure oder Base, so wird sich unter Zugrundelegung obiger Einteilung die Brauchbarkeit eines Indikators im Einzelfalle vorausbestimmen lassen. Im allgemeinen sei hier nur erwähnt, dass starke Säuren mit allen Indikatoren scharf titriert werden können, schwache Säuren, wenn überhaupt, nur mit Hilfe der Indikatoren der dritten Gruppe. Mittelstarke Säuren können leidlich scharf mit den Indikatoren der zweiten Gruppe bestimmt werden; für gewöhnlich zieht man hier aber die dritte Gruppe vor.

Zu den starken Säuren rechnet man, sofern sie bei Titrierprozessen in Betracht kommen: Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure.

Starke und
schwache
Säuren.

Zu den schwachen Säuren zählen: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Ölsäure, Stearinsäure, Citronensäure, Benzoösäure, Salicylsäure, Phthalsäure, Borsäure u. a.

Mittelstarke Säuren sind: Ameisensäure, Milchsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure.

Ausser den genannten giebt es noch einige mehrwertige Säuren, deren einzelne Wasserstoffatome einen verschiedenen Grad der Acidität aufweisen, z. B. Phosphorsäure, schweflige Säure, Kohlensäure. Hier hat sich die Anwendung zweier — und zwar verschiedenen Gruppen angehöriger — Indikatoren als besonders wertvoll erwiesen.

Erkennung
starker oder
schwacher
Säuren.

In theoretischer Beziehung ist es von Wichtigkeit, dass wir die Stärke einer Säure durch Anwendung verschiedener Indikatoren ziemlich scharf bestimmen können. Findet man z. B., dass zwei verschiedene Säuren mit Rosolsäure sich nicht gut, wohl aber mit Phenolphthaleïn titrieren lassen, so kann man mit ziemlicher Sicherheit auf gleiche Stärke der beiden Säuren schliessen. Die Thatsache, dass eine organische Säure, abgesehen von der Anzahl der Carboxylgruppen, um so stärker ist, je mehr Hydroxylgruppen sie enthält, lässt sich mit Hilfe der Indikatoren gleichfalls leicht veranschaulichen. Wir finden z. B., dass Propionsäure unter Anwendung von Lakmustinktur als Indikator sich nicht titrieren lässt. Milchsäure giebt aber mit Lakmus einen leidlich deutlichen Umschlag. Bernsteinsäure kann mit diesem Indikator ziemlich scharf titriert werden, noch schärfer Äpfelsäure, während Weinsäure sogar mit Lakmoïd bestimmt werden kann.

Charakteristische Anhaltspunkte geben die Indikatoren ebenfalls für die Säuren homologer Reihen, welche bekanntlich um so stärker sind, je niedriger das Molekulargewicht ist. So lässt sich Ameisensäure mit Hilfe von Kongorot, Jodeosin und Lakmoid annähernd genau titrieren, mit Hilfe von Lakmus aber sehr scharf. Essigsäure kann man dagegen mit Lakmus nur mässig genau bestimmen, während die höheren Glieder der Fettsäurereihe scharf nur mit den Indikatoren der dritten Gruppe bestimmbar sind. In dem gleichen Verhältnis stehen die homologen Glieder der mehrbasischen Säurereihe.

Wenn auch die Anwendbarkeit der Indikatoren einen Rückschluss auf die molekulare Zusammensetzung organischer Säuren durchaus nicht mit derjenigen Sicherheit erlaubt wie die Elementaranalyse oder die Bestimmung physikalischer Eigenschaften, so giebt sie doch immerhin ein wertvolles Ergänzungsmittel zur Charakterisierung derselben.

Die Titrierung der Säuren ist meist eine direkte, d. h. das abgemessene Volum der Säure wird solange mit Lauge versetzt, bis der Farbumschlag des Indikators eingetreten ist, zum Unterschied von der Bestimmung der Basen, welche wir meist mit einem Überschuss von Normalsäure versetzen, den wir dann mit Normallauge zurückmessen. Man titriert im allgemeinen nicht gern mit Säure bis zum Neutralisationspunkt, weil der Umschlag aus alkalischer Reaktion in saure Reaktion meist nicht so scharf ist als umgekehrt.

Unbedingt notwendig ist es, einen Überschuss von Säure zuzugeben und diesen mit Lauge zurückzumessen, wenn wir die gesamte Kohlensäure in Karbonaten mit Hilfe eines Indikators der zweiten oder dritten Gruppe bestimmen wollen, da hier die entweichende Kohlensäure störend wirkt. Man giebt am besten einen abgemessenen Überschuss an Säure hinzu, treibt die Kohlensäure durch Erhitzen aus und titriert mit Lauge zurück.

Die Titrierung der Basen ist im allgemeinen eine beschränkte. Starke Basen (NaOH , KOH , Ba(OH)_2 , Ca(OH)_2) lassen sich mit sämtlichen Indikatoren direkt titrieren.

Gegen schwächere Basen verhalten sich die einzelnen Gruppen umgekehrt wie gegen schwächere Säuren. Freies Ammoniak lässt sich absolut scharf nur mit den Indikatoren der ersten Gruppe und mit den Anfangsgliedern der zweiten Gruppe titrieren, bei den übrigen Gliedern der zweiten Gruppe ist die Schärfe des Umschlags schon erheblich geschwächt, während eine Bestimmung des Ammoniaks mit

Starke und
schwache
Basen.

Hilfe der dritten Gruppe überhaupt höchst ungenau wird. Wie Ammoniak verhalten sich auch die organischen Aminbasen.

Die Bestimmung noch schwächerer Basen, beispielsweise des Pyridins, des Anilins wird aber auch bei Anwendung eines Indikators der ersten Gruppe nicht absolut scharf. Wir müssen berücksichtigen, dass die schwefelsauren oder salzsauren Salze vieler organischer Basen auf sämtliche Indikatoren sauer reagieren. Die Anwendung starker Säuren zur Titrierung dieser Basen ist aber nicht zu umgehen, weil die Indikatoren der ersten Gruppe eben nur gegen stärkere Säuren empfindlich sind. Die Bildung eines auf den Indikator sauer reagierenden Salzes ist deshalb hier nicht zu vermeiden, so dass die Erkennung des Neutralisationspunktes sehr erschwert wird. Man wird in diesem Falle am besten mit Reagenzpapieren arbeiten (vergl. Seite 115).

V.

Empfindlichkeit der Indikatoren.

Unter Empfindlichkeit eines Indikators versteht man den Grad seiner Reaktionsfähigkeit. Quantitativ kommt dieselbe zum Ausdruck, wenn man ein genau abgemessenes Volumen der verschiedenen Indikatorlösungen auf die gleiche Menge destillierten Wassers verteilt und dann so lange Normallauge oder Säure hinzufügt, bis ein ausgesprochener Umschlag in alkalische oder saure Reaktion erfolgt ist.

Nachstehend ist eine Tabelle gegeben, welche die Empfindlichkeit der Indikatoren an sich zahlenmässig zum Ausdruck bringt. Angewandt wurden auf 100 ccm destillierten Wassers 0,5 ccm der Indikatorlösung von der im speziellen Abschnitt angegebenen Konzentration, also schon eine Menge, welche die sonst zu Titrierungen gebräuchliche ganz erheblich übersteigt. Zur Titration wurde $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure und $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge benutzt und jeweils so weit titriert, bis der Umschlag scharf eingetreten war.

Indikator	ccm $\frac{1}{10}$ Normal- H ₂ SO ₄	ccm $\frac{1}{10}$ Normal- NaOH	
Tropäolin 00	0,60		Im Vergleich mit einer ebenso stark gefärbten Wassermenge eben bemerkbarer Unterschied

Indikator	ccm $\frac{1}{10}$ Normal- H ₂ SO ₄	ccm $\frac{1}{10}$ Normal- NaOH	
	1,50		braungelb
	2,50		orange
	5,00		rot
Äthylorange	0,10		Stich ins rote
	0,30		deutlich rot
Methylorange	0,10		Stich ins rote
	0,30		deutlich rot
Helianthin	0,30		deutlich rot
Dimethylamidoazo- benzol	0,30		deutlich rot
Kongorot	0,10	0,05	Mit Säure blauviolett
Cochénille	0,20	0,10	
Lakmoïd	0,10	0,15	
Fluoresceïn	—	—	Die starke Gelbfärbung verdeckt die Fluorescenz
Phenacetolin	0,10	0,10	
Galleïn	0,03	0,03	
Hämatoxylin	0,05	0,20	
Alizarin	0,05	0,20	
Lakmus nach Mohr	0,05	0,05	
Rosolsäure	0,05	0,05	
Tropäolin 000	—	0,25	
Curcuma	—	0,20	
Phenolphthaleïn	—	0,05	
α -Naphtholbenzeïn	—	0,35	

Für die absolute Empfindlichkeit der Indikatoren können diese Zahlen, ebensowenig wie irgend eine andere Tabelle, Anhaltspunkte geben, da die Lösungen der Indikatoren z. Th. ganz verschiedene nicht unter sich vergleichbare Mengen Farbstoff enthalten. Die Tabelle beweist aber, dass man selbst bei Titrierungen mit stark verdünnten Säuren oder Laugen ($\frac{1}{10}$ normal) mit der Zugabe der Menge der Indikatoren nicht so ängstlich zu sein braucht, da schon eine das gewöhnliche Mass bedeutend überschreitende Menge derselben notwendig ist, um Störungen der Resultate zu veranlassen.

Für die gewöhnlich in Laboratorien vorkommenden Arbeiten ist es also irrelevant, ob man der zu titrierenden Flüssigkeit ein paar Tropfen Indikator mehr oder weniger hinzufügt.

Etwas grösser sind die Empfindlichkeitsdifferenzen, wenn man mit $\frac{1}{100}$ Normallösungen titriert. In solchen Fällen hat man möglichst wenig von dem Indikator anzuwenden.

Zahlen für die Empfindlichkeit einzelner Indikatoren sind schon von anderer Seite¹⁾ gegeben worden, differieren aber zum Teil ganz erheblich mit obiger Tabelle. Die Ursache davon liegt in den Konzentrationsverhältnissen der zu titrierenden Flüssigkeiten, welche von ganz wesentlichem Einfluss auf die Übereinstimmung massanalytischer Arbeiten ist.

Variirende
Empfind-
lichkeit.

Titriert man z. B. nur wenige ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure, und zwar ohne dieselben mit Wasser zu versetzen, mit Natronlauge, so finden wir, dass sämtliche Indikatoren nach Zugabe der gleichen Menge Lauge genau und scharf umschlagen. Verdünnen wir aber die abgemessene Säure mit Wasser, so treten zwischen den einzelnen Indikatoren Differenzen hervor, welche um so grösser sind, je stärker die Verdünnung ist. Wenn wir daher bei einzelnen Indikatoren von Übereinstimmung oder Differenzen sprechen, so müssen wir berücksichtigen, dass dieselben quantitativ nur auf ganz bestimmte Konzentrationsverhältnisse zu beziehen sind.

Man findet aus diesem Grunde auch in der Litteratur ganz widersprechende Angaben, weil eben meist die Konzentration nicht in Rücksicht gezogen wurde.

Nachstehende Tabelle giebt die Übereinstimmung bzw. die Differenzen bei Titrierungen derselben Menge Säure mit Lauge²⁾ unter Anwendung verschiedener Indikatoren. Die abgemessene Säure wurde mit 50 ccm destillierten Wassers und je 5 Tropfen der betr. Indikatoren versetzt.

Indikator	ccm $\frac{1}{10}$ Normal- Schwefelsäure	entsprechend	ccm $\frac{1}{10}$ Normal- Natronlauge
Äthylorange	10		9,90
Methylorange	10		9,90
Helianthin	10		9,90
Dimethylamidoazo- benzol	10		9,90
Kongorot	10		10
Benzopurpurin	10		10
Cochenille	10		10

1) R. T. Thomson, Z. anal. Ch. **24**, 1885, 222 und H. Trommsdorff, Erfurt.

2) Es ist selbstverständlich, dass die Titrierlauge von Kohlensäure befreit war, um den vielleicht störenden Einfluss dieser Säure zu vermeiden. Im übrigen ist derselbe nicht so gross, wie allgemein angenommen wird. (Vergl. Seite 28.)

Indikator	ccm $\frac{1}{10}$ Normal- Schwefelsäure	entsprechend	ccm $\frac{1}{10}$ Normal- Natronlauge
Lakmoïd	10		10
Fluoresceïn	10		10
Phenacetolin	10		10
Lakmus	10		10
Galleïn	10		10,05
Hämatoxylin	10		10,05
Alizarin	10		10,10
Rosolsäure	10		10,07
Tropäolin 000	10		10,07
Cureuma	10		10,10
Phenolphthaleïn	10		10,10
Flavescin	10		10,10
α -Naphtolbenzeïn	10		10,10

Umgekehrt ist das Verhältnis, wenn wir ein abgemessenes Volumen Lauge mit Säure titrieren.

Indikator	ccm $\frac{1}{10}$ Normal- Natronlauge	entsprechend	ccm $\frac{1}{10}$ Normal- Salzsäure
Methylorange	10		10,1
Phenolphthaleïn	10		9,9

Wie wir sehen, sind hier die Differenzen grösser wie in obiger Tabelle. Sie treten auch schon sehr deutlich hervor, wenn wir stärkere Normallösungen vergleichen und z. B. ein bestimmtes Volum Normal-Lauge mit Normal-Säure titrieren.

Indikator	ccm $\frac{1}{1}$ Normal- Natronlauge + 25 ccm Wasser	entsprechend	ccm $\frac{1}{1}$ Normal- Salzsäure
Methylorange	10		10,05
	20		20,10
	30		30,15
Phenacetolin	10		10
	20		20,05
	30		30,08

Indikator	ccm $\frac{1}{1}$ Normal-Natronlauge + 25 ccm Wasser	entsprechend	ccm $\frac{1}{1}$ Normal-Salzsäure
Phenolphthalein	10		9,95
	20		19,90
	30		29,85
	50		49,75

Einfluss
starker Ver-
dünnungen.

Die Differenzen zwischen den einzelnen Indikatoren werden um so stärker, je grösser das Flüssigkeitsquantum ist, in welchem die zu titrierende Säure verteilt ist oder je schwächer die Normalflüssigkeit ist, mit welcher wir titrieren.

Geben wir 10 ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Schwefelsäure zu 50 ccm destillierten Wassers und titrieren mit $\frac{1}{100}$ Normal-Natronlauge, so finden wir folgende Zahlen:

Indikator	ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Schwefelsäure	entsprechend	ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Natronlauge
Methylorange	10		9,55
Kongorot	10		9,75
Lakmoïd	10		9,90
Lakmus	10		10,30
Phenolphthalein	10		10,70

Analog sind auch die Erscheinungen, welche beobachtet werden, wenn wir ein grösseres Quantum Wasser mit verschiedenen Indikatoren färben. Geben wir z. B. Methylorange, Kongorot oder Lakmoïd zu 500 ccm destillierten Wassers, so färbt sich letzteres, auch ohne Zusatz eines Alkalis gelb, bezw. rot oder blau, zeigt also alkalische Reaktion. Dieselbe schwindet erst, wenn wir zu dem Wasser 0,2 bis 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure geben. Bei den Indikatoren der dritten Gruppe ist das Gegenteil der Fall: Die grosse Menge Wassers wirkt wie eine Säure, der Neutralpunkt wird erst erreicht, wenn wir einige Tropfen Lauge zugeben. Bei Phenolphthalein müssen wir unter denselben Verhältnissen 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge hinzufügen, um die Flüssigkeit deutlich rot zu färben.

Der Umschlag der Indikatoren wird übrigens bei solch starken Verdünnungen derartig unscharf, dass wir überhaupt auf eine genaue Titrierung verzichten müssen. Die Übergangsfarbe tritt gewöhnlich

viel früher auf als bei weniger grossen Verdünnungen, allmählich neigt sie sich der sauren oder alkalischen Nuance zu, ohne dass wir auch nur mit einiger Bestimmtheit den Neutralpunkt auf 0,1 bis 0,2 ccm der $\frac{1}{10}$ Normal-Titrierflüssigkeit festlegen können.

Bei Lakmus finden wir in dem oben angeführten Beispiel schon bei Zugabe von 9,5 ccm $\frac{1}{100}$ Normallauge momentan eine deutliche Blaufärbung, die einige Sekunden lang anhält; dann schwindet sie wieder, um in violett überzugehen. Jedesmal bei neuer Zugabe von Lauge tritt anfangs Blaufärbung auf, um dann wieder schnell in das Übergangsviolett umzuschlagen. Erst bei 10,3 ccm hält die blaue Farbe etwas länger an.

Am brauchbarsten bei starken Verdünnungen hat sich Jodeosin in ätherischer Lösung (vergl. Seite 45) erwiesen. 10 ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Schwefelsäure werden, wenn wir sie ohne Zusatz von Wasser titrieren, bei Anwendung von Jodeosin genau und scharf durch 10 ccm $\frac{1}{100}$ normal Natronlauge neutralisiert. Verdünnen wir die Säure noch stärker, so liegt der Neutralpunkt etwas niedriger, ist aber im Vergleich mit den anderen Indikatoren sehr scharf.

Aus obigem ergibt sich, wenn eine Titrierung mit verdünnten Normallösungen oder in verdünnten Lösungen vorgenommen wird, folgende Gesetzmässigkeit: Die Indikatoren der ersten Gruppe zeigen den Neutralisationspunkt mit Alkalien früher bzw. den Umschlag mit Säuren später an als die Indikatoren der zweiten und dritten Gruppe. Zwischen der ersten und dritten Gruppe sind die Differenzen am grössten; in der Mitte steht die Lakmusgruppe. Jedoch lässt sich trotz dieser Zwischenstellung ein Indikator der zweiten Gruppe bei Titrierungen in starker Verdünnung nicht anwenden, da der Umschlag allzu unsicher wird.

Für die Praxis ergibt sich hieraus folgendes:

Hat man mit Hilfe eines Indikators der ersten Gruppe — z. B. Methylorange — Lauge auf Normalsäure eingestellt, so dass 50 ccm der Säure genau durch 50 ccm der Lauge neutralisiert werden, so gilt dies Verhältnis nicht reciprok; zur Neutralisation von 50 ccm Lauge braucht man mehr als 50 ccm Säure. Nimmt man an Stelle des Methylorange einen Indikator der dritten Gruppe — z. B. Phenolphthalein — so hat man zur Neutralisation von 50 ccm Säure etwas mehr Lauge, zur Neutralisation von 50 ccm Lauge etwas weniger Säure notwendig. Diese Differenz ist ungefähr proportional der am Schluss der Titration vorhandenen Wassermenge. Es sollen z. B. unter Anwendung von Phenolphthalein 50 ccm Lauge durch 49,75 ccm Säure neutralisiert werden. Sind

Folgerung
für die
Praxis.

für irgend einen Titrationsprozess 50 ccm Lauge vorgelegt und 20 ccm Säure zurücktitriert worden, so ist für die Berechnung nicht die Differenz $49,75 - 20 = 29,75$ ccm massgebend; vielmehr sind die verbrauchten ccm Säure auf Lauge umzurechnen und dann von den vorgelegten 50 ccm Lauge abzuziehen, also $50 : 49,75 = 20 : X = 19,90$; $50 - 19,90 = 30,10$ ccm Lauge für den betr. Titrationsprozess verbraucht.

Die Ursachen der zuletzt besprochenen Erscheinungen sind zweierlei Art. Erstens kommt die absolut vorhandene Menge der Säure und des Alkalis in Betracht, zweitens die grosse Verdünnung, in welcher sich die Reaktion vollzieht.

Wenn auch, wie wir Seite 11 sahen, bei nicht zu starker Verdünnung die Menge des zugesetzten Indikators zahlenmässig nicht zum Ausdruck kommt, falls er nicht in zu grosser Menge zugesetzt wird, so tritt sie bei starker Verdünnung wohl in Erscheinung. Da wir in Gegenwart von viel Wasser, um genügend färben zu können, entsprechend mehr von dem Indikator zugeben müssen, so ist es klar, dass bei Zugabe von wenig Säure oder Lauge dieses mehr von Indikator einen wenn auch geringen Teil der Säure oder Lauge zur Bildung oder Zersetzung des Indikatorsalzes erfordert.

Viel eingreifender ist die zweitgenannte Ursache, die starke Verdünnung, in welcher der Einfluss der grossen Wassermenge zur Geltung kommt; sie wird in dem nachfolgenden Kapitel eingehender besprochen werden.

VI.

Theorie der Indikatoren.

Die Farbenänderungen der Indikatoren bei Zusatz von Säure oder Alkali finden in den neueren Anschauungen über die Theorie der gelösten Körper, der sog. „Dissociationstheorie“, eine sehr anschauliche Erklärung¹⁾.

Jonen-
theorie.

Auf Grund osmotischer Versuche und der Leitfähigkeit der Elektrolyte nimmt die Dissociationstheorie an, dass in Wasser gelöste Säuren, Basen oder Salze nicht als unveränderte Moleküle in dem Lösungsmittel vorhanden sind, sondern zum Teil in ihre elektro-negativen und elektropositiven Bestandteile gespalten sind. Man hat diese Bestandteile als Ionen bezeichnet, und zwar die elektropositiven als Kationen, die elektronegativen als Anionen.

¹⁾ Ostwald, Die wissenschaftl. Grundl. d. anal. Chem., und Nernst, Theoretische Chemie.

H_2SO_4 zerfällt z. B. in wässriger Lösung nach der Dissociationstheorie in 2H^+ und SO_4^- , KOH in K^+ und OH^- , K_2SO_4 in 2K^+ und SO_4^- .

Der Grad der Spaltung in Ionen ist abhängig erstens von der Natur des gelösten Körpers, zweitens von der Menge des als Lösungsmittel dienenden Wassers. Je stärker der Säure- und Basenbestandteil des gelösten Körpers ist, um so mehr Moleküle desselben sind in ihre Ionen zerfallen, um so höher ist der Grad der Dissociation. Bei sehr starken Konzentrationen ist der Grad der Dissociation verhältnismässig gering, weil nicht genügend Wasser vorhanden ist, um der Beweglichkeit der Moleküle freien Spielraum zu lassen. Mit zunehmender Verdünnung wächst bei Verbindungen mit starkem Säure- oder Basenion die Dissociation bis zum vollständigen Zerfall der Moleküle in ihre Ionen. Proportional mit dieser Spaltung ist die elektrische Leitfähigkeit der betreffenden Lösung.

Auch die chemische Reaktionsfähigkeit findet in der Leitfähigkeit, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, ihren Ausdruck. Eine Lösung reagiert sauer, wenn sie freie Wasserstoffionen, und alkalisch, wenn sie freie Hydroxylionen enthält. Bringen wir eine saure und alkalische Lösung zusammen, so muss, weil die positiven Wasserstoffionen und die negativen Hydroxylionen nebeneinander nicht existenzfähig sind, gegenseitige Neutralisation eintreten. Aus dieser Thatsache ergibt sich, dass eine Säure oder Base um so „stärker“ ist, je mehr freie Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen sie in Lösung enthält, eine unmittelbare Folgerung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung. Der Grad der elektrolytischen Dissociation bestimmt also die Stärke der Säuren und Basen.

Bei starken Konzentrationen ist die Reaktionsfähigkeit gering; sie wächst anfangs mit der Verdünnung und hat ihren Höhepunkt erreicht, wenn die Menge des Lösungsmittels so gewählt ist, dass sie mit der Menge des gelösten Körpers und dessen molekularer Festigkeit in einem bestimmten Verhältnis steht. Wird die Lösung sehr verdünnt, so nimmt die Reaktionsfähigkeit ab; denn einerseits sind die Ionen zu weit verteilt und deshalb in ihrer molekularen Anziehungskraft zu sehr geschwächt, andererseits nimmt das Wasser selbst an der Reaktion teil, indem es die vollständige Neutralisation einer Säure oder Base in starken Verdünnungen verhindert.

Man hat diesen letzten Vorgang, welcher für das Verständnis der Theorie der Indikatoren von besonderer Wichtigkeit ist, als hydrolytische Dissociation oder Hydrolyse bezeichnet. Hydrolyse.

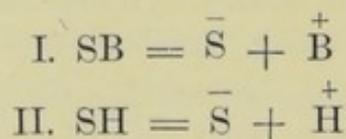
Reines Wasser ist äusserst wenig in Wasserstoff und Hydroxyl dissociierbar, in geringem Masse zerfällt es aber doch in seine Ionen. Durch diesen Umstand wird bewirkt, dass ein Neutralisationsprozess nicht vollständig verläuft, sondern dass zuletzt noch sovieler Wasserstoff- und Hydroxyljonen unverbunden bleiben, als im reinen Wasser gewöhnlich vorhanden sind. Dieser Rest ist, wie angegeben, äusserst gering und kommt für gewöhnlich gar nicht in Betracht. Bei starken Säuren oder Basen ist Hydrolyse so gut wie gar nicht vorhanden; dagegen tritt sie wohl in Erscheinung, wenn entweder die Säure oder die Base oder beide sehr wenig dissociiert oder sehr schwach sind.

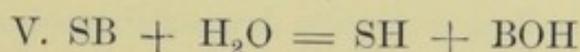
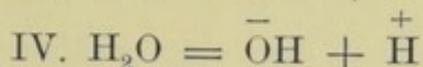
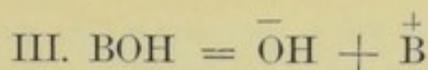
Ein Beispiel hierfür ist Cyankalium. In wässriger Lösung zerfällt das Salz zum Teil in seine Ionen $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{Cy}$, zum Teil aber wird es unter Aufnahme der Bestandteile des Wassers — durch Hydrolyse — in KOH und HCy gespalten. Da HCy sehr wenig dissociationsfähig ist, enthält eine wässrige Lösung von Cyankalium eine bestimmte Menge nicht dissociierten Cyanwasserstoffs, welcher sich durch den Geruch zu erkennen giebt. Zugleich reagiert die Lösung alkalisch, da das aus dem Cyankalium gebildete KOH seinerseits wieder in $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{OH}$ dissociiert ist. Dasselbe gilt von allen anderen Salzen, deren Säurebestandteil nur schwach ausgeprägt ist und daher zum Teil in den hydrolytischen Zustand übergeführt wird. Es treten in diesem Falle nur die Hydroxyljonen in Reaktion, die Flüssigkeit ist also alkalisch.

Dieselben Betrachtungen lassen sich für Salze anstellen, deren basischer Bestandteil schwach, deren Säurebestandteil stark ausgeprägt ist; sie werden sauer reagieren und die Gegenwart nicht dissociierter Basen erkennen lassen.

Allgemein kann man diese Verhältnisse zusammenfassen, wenn man berücksichtigt, welche Bestandteile in der verdünnten Lösung eines Salzes vorhanden sind, das durch Vereinigung beliebiger Mengen einer Säure oder einer Base entstanden ist. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Lösung neutral, basisch oder sauer reagiert.

Es sei die Säure SH und die Base BOH in einer grossen Wassermenge gelöst. Dann werden infolge der Dissociation und der Hydrolyse folgende fünf Reaktionen bei Änderung der Mengenverhältnisse in dem einen oder anderen Sinne erfolgen:





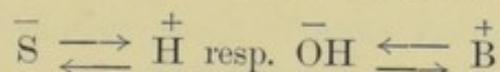
Fall I—IV sind Dissociationserscheinungen.

Fall V ist ein hydrolytischer Prozess.

Die Theorie der Dissociation und Hydrolyse ist hier absichtlich etwas ausführlicher besprochen worden, weil ihre Kenntnis zur Erklärung von Neutralisationsvorgängen unter Anwendung von Indikatoren notwendig ist.

Aus einer Änderung der elektrolytischen Dissociation, sei es Indikatoren und Jontheorie. infolge von Verdünnung, sei es infolge fremden Zusatzes, erklären sich viele sogenannte Farbenreaktionen. Kupferchlorid hat z. B. eine grüne Farbe, die von nicht dissocierten Molekülen herrührt, und erst bei grossen Verdünnungen erscheint die blaue Farbe der Kupferjonen. Setzt man zu solch einer verdünnten Lösung von Kupferchlorid Salzsäure, so geht die Dissociation des Salzes zurück, und die Lösung wird wieder grün.

Auf ähnlichen Erscheinungen beruht die Anwendung der Indikatoren. Es eignet sich jede schwache Säure oder Base als Indikator, deren Radikal als Jon eine andere Farbe besitzt als im elektrisch-neutralen Molekül. Eine Säure SH oder Base BOH besitzt also die Eigenschaften eines Indikators, wenn sie in dem nicht dissocierten Zustand SH resp. BOH anders gefärbt ist, als in dem dissocierten Zustand



Die Säure oder Base muss aber schwach sein, damit bereits ein sehr geringer Überschuss von Wasserstoff oder Hydroxyljonen genügt, um den Indikator aus dem dissocierten Zustand in den elektrisch-neutralen Zustand überzuführen.

Diese Überführung kann nun entweder durch eine Säure oder Base oder in sehr starker Verdünnung durch Hydrolyse bewirkt werden.

p. Nitrophenol ist z. B. ein saurer Indikator, der in wässriger Beispiele. Lösung sehr wenig dissociert ist. Das nicht dissocierte Molekül ist

farblos, das negative Jon $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ dagegen stark gelb gefärbt.

Trifft mit p. Nitrophenol eine Säure zusammen, so wird die ohnehin geringfügige Dissociation des Indikators gänzlich zurückgedrängt, die Lösung wird farblos, entsprechend dem oben erwähnten Fall, wonach die Dissociation des Kupferchlorids durch Salzsäure aufgehoben, und die blaue Färbung der Kupferjonen zum Verschwinden gebracht wurde.

Phenolphthalein ist ebenfalls ein saurer Indikator, aber als Säure noch schwächer als p-Nitrophenol. In wässriger Lösung findet daher so gut wie gar keine Dissociation statt, die Lösung ist farblos. Sobald aber die Lösung alkalisch wird, bildet sich das dissociierte Salz des Phenolphthaleins, und es kommt die intensiv rote Farbe seines negativen Jons zum Vorschein. Der geringste Überschuss von Säure drängt die Dissociation zurück und stellt das farblose nicht dissociierte Molekül wieder her.

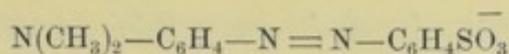
Methylorange ist ein schwach basischer Indikator. Man kann annehmen, dass die Verbindung des Methylorange mit einer Säure dissociiert ist und durch eine Spur überschüssigen Alkalis in den nicht dissociierten Zustand übergeht, ebenso wie das dissociierte Alkalisalz des Phenolphthaleins durch eine Spur überschüssiger Säure in den elektrisch-neutralen Zustand übergeführt wird.

Daraus ist zu schliessen, dass das nicht dissociierte Molekül des Methylorange gelb, das dissociierte rot gefärbt ist. Infolge der geringen Basicität des Indikators werden die Verbindungen desselben mit Säuren leicht durch Alkali zerlegt, gehen also aus dem Jonenzustand — aus rot — in den elektrisch-neutralen Zustand — in gelb — über. Umgekehrt ist nur eine starke Säure oder eine relativ grosse Menge einer schwächeren Säure imstande, das nicht dissociierte Methylorange in den Jonenzustand überzuführen.

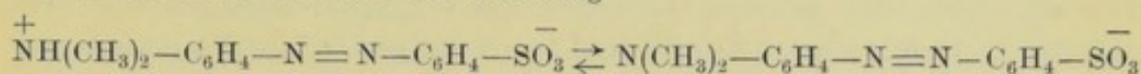
Küsters
Zwitter-
jonen-
theorie.

Auf Grund der Annahme, dass Methylorange ein basischer Indikator ist, hat Küster¹⁾ speziell für diesen Farbstoff eine eigenartige Theorie aufgestellt. Nach derselben wird die freie Base des Methylorange als eine starke Base aufgefasst, deren basische Eigenschaften durch Eintritt der Sulfogruppe kaum modifiziert werden kann, weil diese Gruppe (p-Stellung) von dem an der Salzbildung beteiligten Stickstoffatom zu weit entfernt ist. Es werden sich deshalb in wässriger Lösung die durch die primäre Jonenspaltung der Sulfogruppe gebildeten Wasserstoffionen grösstenteils an das Stickstoffatom anlagern und auch auf dieses ihre elektrische Ladung übertragen, so dass die merkwürdige Gruppe $\overset{+}{\text{NH}}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ entsteht, welche gleich positiv und negativ geladen ist und zur eventuellen Stromleitung nichts beitragen kann. Dieses Zwittergebilde ist relativ schwachrot gefärbt, während das Anion

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. **13**, 136.

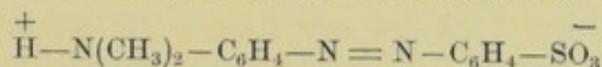


intensiv gelb gefärbt ist. Letzteres wird deshalb in wässriger Lösung, obwohl es hier nur in geringer Menge vorhanden ist, doch die Färbung bestimmen; wird es aber durch Zufuhr von Wasserstoffjonen praktisch vollständig in das Zwitterjon übergeführt, so tritt die Farbe des letzteren hervor. Da dieses nun nur zum kleinen Teil nach der Gleichung



zerfällt, sich also wie eine schwache Säure verhält, so muss es, wie letztere, schon durch eine sehr kleine Zufuhr von Wasserstoffjonen in dieser seiner Jonenspaltung praktisch auf Null zurückgedrängt werden, der Farbumschlag muss also scharf sein, was thatsächlich der Fall ist.

Die Küstersche Theorie ist schon deshalb Bedenken erregend, weil, wie oben erwähnt, die Sulfogruppe mit der Eigenschaft des Methylorange als Indikator nichts zu thun hat. Als Träger der roten Farbe wird das elektrisch neutrale Zwitterjon angesehen, das sich sehr leicht aus dem dissociierten



bilden soll, wenn nur wenig Wasserstoffjonen zugeführt werden. Demnach müsste Methylorange gerade gegen Säuren sehr empfindlich sein, was der Erfahrung widerspricht. Im übrigen ist der Umschlag aus gelb in rot, wenn man mit verdünnten Mineralsäuren titriert, durchaus nicht sehr scharf.

Das Zurückdrängen der Dissociation in den elektrisch-neutralen Zustand ist bei den eben angeführten Beispielen auf den Einfluss der Säure — der Wasserstoffjonen — bzw. auf den Einfluss der Base — der Hydroxyljonen — zurückzuführen. Ganz dieselbe Rolle, wie eine Säure oder Base, spielt nun in starken Verdünnungen das Wasser, welches ja, wie oben erwähnt, gleichfalls, wenn auch in geringem Masse, in Wasserstoff und Hydroxyl dissociert ist und in diesem Zustande auf die säureempfindlichen Indikatoren wie eine Säure, auf die alkaliempfindlichen Indikatoren wie eine Base wirkt. Ausgezeichnete Beispiele hierfür sind Methylviolett und Poirriers Blau C₄B. Methylviolett ist in alkalischer und neutraler Lösung violett, mit starken Säuren wird es grün; es ist aber gegen Säuren derartig unempfindlich, dass schon eine relativ grosse Menge einer starken Säure nötig ist, um die violette Färbung in grün überzuführen. Verdünnen wir aber die grüne Lösung mit Wasser, so kehrt von selbst die violette Farbe wieder.

Poirriers Blau C₄B wird mit Säuren blau, mit Alkalien rot. Verdünnen wir eine alkalische Lösung mit Wasser, so geht die rote Farbe spontan in blau über.

Das Wasser wirkt im ersten Fall wie eine Base, im zweiten Fall wie eine Säure.

Aus der Dissociationstheorie lassen sich die im Abschnitt V

Indikatoren
und
Hydrolyse.

Seite 12—16 erwähnten Erscheinungen leicht erklären. Titrieren wir in Gegenwart von wenig Wasser, so müssen die Indikatoren Übereinstimmung zeigen, weil die Titriersäure bzw. -lauge nicht so sehr verdünnt ist, und der hydrolytische Einfluss des Wassers nicht zur Wirkung kommen kann. Ist aber die Lösung verdünnt, so macht sich einerseits die grössere oder geringere Empfindlichkeit der verschiedenen Indikatoren gegen Alkali und Säuren geltend, andererseits die Dissociation des Wassers, welche die Jonenspaltung der Indikatoren zurückdrängt, um so leichter, je schwächer der Indikator dissociiert war. Beide Faktoren wirken in demselben Sinne.

Titrieren wir also Säure mit Lauge, so geht in der Nähe des Neutralpunktes Methylorange aus dem roten dissociierten Zustand durch den Einfluss des Wassers in den gelben hydrolysierten Zustand über, und der Neutralisationspunkt wird früher angezeigt als bei Phenolphthaleïn. Titrieren wir Lauge mit Säure, so gehen die dissociierten Moleküle des roten Phenolphthaleïns, wenn nur noch wenig Alkali frei vorhanden ist, in den farblosen hydrolysierten Zustand früher über, als bei Anwendung von Methylorange.

Ebenso erklärt sich die Thatsache, dass mit viel Wasser die Indikatoren der ersten Gruppe basische, die Indikatoren der dritten Gruppe saure Reaktion anzeigen. Bei den alkaliempfindlichen Indikatoren tritt nur das Kation $\overset{+}{\text{H}}$ des dissociierten Wassers, bei den säureempfindlichen nur das Anion $\overline{\text{OH}}$ in Reaktion.

Nutzanwendung der Theorie.

Diese Erwägungen lassen gleichzeitig erkennen, wann ein Indikator brauchbar ist oder nicht. Ist er z. B. eine starke oder selbst nur mittelstarke Säure bzw. Basis, so wird die Dissociation erst durch einen grossen Überschuss von H- bzw. OH-Ionen zurückgedrängt werden. Andererseits darf er auch keine zu schwache Säure oder Basis sein, sonst würde sich bei Überschuss von Base oder Säure das aus den letzteren und dem Indikator gebildete Salz weitgehend hydrolytisch spalten, d. h. der Farbenübergang würde unsicher werden.

Poirriers Blau ist ein so schwacher Säureindikator, dass seine Alkalisalze schon bei Zusatz von wenig Wasser hydrolysiert werden, und die rote Farbe der alkalischen Reaktion auch ohne Zusatz von Säure schon bei mässiger Verdünnung mit Wasser in Blau umschlägt.

Es machen sich die hydrolytischen Erscheinungen um so mehr geltend, je schwächer die zu titrierende Säure oder Base ist. Wenn man Ammoniak mit Hilfe von Phenolphthaleïn titrieren will, so erblasst die rote Farbe der Ionen des Indikators infolge des Säure-

zusatzes früher, ehe die zugesetzte Säure das Ammoniak vollständig neutralisiert hat. Ebendieselben Betrachtungen gelten für die basischen Indikatoren, mit welchen man aus dem gleichen Grunde schwache Säuren nicht titrieren kann.

Eine andere Theorie der Indikatoren, eine Oscillationstheorie, Theorie der Indikatoren nach Mohr. welche aber weit weniger Wahrscheinlichkeit in sich trägt als die angeführte Dissociationstheorie ist von F. Mohr¹⁾ aufgestellt worden. Darnach haben Säuren und Basen jede für sich ihre charakteristischen von einander verschiedenen Schwingungen, welche sie der Flüssigkeit mitteilen, in welcher die Säure oder Base titriert wird. Auch der als Indikator zugesetzte Farbstoff wird von diesen Schwingungen beeinflusst, er zeigt diejenige Farbe, welche durch die der vorherrschenden Säure oder des Alkalis entsprechenden Vibrationen bedingt wird. Der Endpunkt der Titration ist der Punkt, bei welchem sich die ungleichen Schwingungen der zu titrierenden Säure oder Base mit den Schwingungen der zur Neutralisation zugesetzten Base oder Säure ausgeglichen haben.

Die Mohrsche Theorie hat im Vergleich zu der Dissociationstheorie etwas gezwungenes und ist nur der Vollständigkeit halber erwähnt worden.

VII.

Einfluss verschiedener neutraler Flüssigkeiten.

Die oben (Seite 21) erwähnten hydrolytischen Erscheinungen, welche in der Verdrängung der dissociierten Moleküle ihre Erklärung finden, und welche nur in verdünnten wässrigen Lösungen zu Tage treten, können mit Hilfe der Indikatoren in sehr instruktiver Weise veranschaulicht werden, wenn wir der wässrigen Lösung schwacher Säuren oder Basen eine mit Wasser mischbare neutrale Flüssigkeit zusetzen, welche den elektrischen Strom nicht oder sehr schlecht leitet. Hierzu eignen sich besonders Alkohol oder Aceton.

Von Hydrolyse im obigen Sinne kann hier selbstverständlich Alkohol oder Aceton keine Rede sein. Wir haben anzunehmen, dass Alkohol oder Aceton die Grösse der Dissociation, also die Anzahl der freien Ionen, welche die Reaktionsfähigkeit eines Körpers ausdrückt, derartig vermindern, dass die betreffenden Säuren oder Basen wie Neutralkörper auftreten.

Geben wir z. B. Methylorange zu Essigsäure, so färbt sich die Flüssigkeit deutlich rosenrot; fügen wir nunmehr Alkohol hinzu, so schwindet diese Rotfärbung, um in gelb überzugehen, erscheint aber sofort wieder, wenn wir jetzt mit Wasser verdünnen.

¹⁾ F. Mohr, Lehrb. d. chem. anal. Titrim. VI. Aufl. 92.

Versetzen wir Ammoniak mit Phenolphthaleïn, so dass die Flüssigkeit stark rot gefärbt erscheint und geben Alkohol hinzu, so tritt Entfärbung ein. Auf Zusatz von Wasser kehrt die rote Farbe wieder.

Kongorot wird unter den gleichen Verhältnissen mit Essigsäure blau, mit Alkohol rot, um dann auf Zusatz von Wasser wieder blau zu werden; Lakmoid zuerst rot, dann blau, schliesslich rot.

Die Indikatoren der dritten Gruppe zeigen mit Ammoniak ganz dasselbe Verhalten, wie Phenolphthaleïn. Curcuma wird mit Ammoniak braun, nach Zusatz von Alkohol gelb, mit Wasser versetzt wieder braun. α -Naphtholbenzoïn hat die entsprechenden Übergänge von grün in orange und schliesslich in grün.

Wie Alkohol wirkt auch Aceton im gleichen Sinne verändernd auf die Farben.

Diese Erscheinungen sind so ausserordentlich auffallend und charakteristisch, dass sie zu Vorlesungsversuchen benutzt werden können.

Die Indikatoren der zweiten Gruppe nehmen in dem vorliegenden Falle wieder eine Mittelstellung ein. Während wir schon bei Lakmoid, dem Endglied der ersten Gruppe, und bei Rosolsäure, dem Anfangsglied der dritten Gruppe, relativ viel Alkohol oder Aceton anwenden müssen, um die Dissociation der Essigsäure bzw. des Ammoniaks aufzuheben, bleiben bei den Indikatoren der zweiten Gruppe Alkohol und Aceton sowohl in essigsaurer als in ammoniakalischer Lösung ohne Einfluss, d. h. die einmal saure bzw. basische Reaktion bleibt bestehen. Mit Lakmustinktur und Essigsäure oder Ammoniak versetztes Wasser bleibt nach Zugabe von Alkohol oder Aceton unverändert rot oder blau.

Die für die erste und dritte Gruppe so charakteristischen Farbenercheinungen treten übrigens bei weitem nicht so scharf auf, wenn man an Stelle der Essigsäure oder des Ammoniaks eine stärkere Säure oder Base verwendet. Sie kommen dann überhaupt nur zum Vorschein, wenn die stärkere Säure oder Base in minimalen Mengen vorhanden ist.

Man hat diese Reaktionen dadurch zu erklären versucht, dass der Alkohol den Verbindungen des Indikators mit Essigsäure bzw. Ammoniak Krystallwasser entziehe und in anders gefärbte Körper überführe, ähnlich, wie man bei den Kobaltsalzen bei verschiedenen Verdünnungen ihrer Lösungen Veränderungen im Krystallwassergehalt annimmt. Die Thatsache, dass wir es hier mit einem Fall zu thun haben, welcher, sämtlichen Indikatoren verschiedener Gruppen ihren

sonstigen divergierenden Eigenschaften entsprechend, gleichfalls divergiert, nötigt aber doch zu einer anderen Erklärung.

Die Indikatoren der ersten Gruppe sind gegen schwächere Säuren nur dann empfindlich, wenn eine relativ grosse Menge der letzteren vorhanden ist, wenn also eine genügende Anzahl dissociierter Moleküle auf den Indikator wirken kann. Diese Dissociation wird aber schon durch Zugabe von wenig Alkohol oder Aceton herabgedrückt, so dass eine schwache Säure sehr leicht durch Zusatz dieser neutralen Lösungsmittel nicht mehr sauer auf den Indikator reagiert. Mutatis mutandis gilt ganz dasselbe für die Indikatoren der dritten Gruppe, welche gegen schwache Basen unempfindlich sind. Verdünnen wir die mit Alkohol oder Aceton versetzten Lösungen mit Wasser, so wird die Wirkung derselben aufgehoben oder derartig geschwächt, dass wieder genügend Moleküle der Säure oder Base dissociiert werden, mithin die saure oder basische Reaktion wieder zum Vorschein kommt.

In der analytischen Praxis sind diese Gesetzmässigkeiten wohl zu berücksichtigen. Hat man eine alkoholische Lösung oder eine wässrige, Alkohol enthaltende Lösung zu titrieren, so thut man gut, jeweils durch einen blinden Versuch zu konstatieren, wie viel Säure oder Lauge die gleiche Menge reinen Alkohols, resp. die gleiche Menge wässrigen Alkohols braucht, um einen deutlichen Farbumschlag zu zeigen. Diese Menge Säure oder Alkali ist dann von der bei der Titrierung verbrauchten Gesamtmenge in Abzug zu bringen.

VIII.

Einfluss der Reaktionsprodukte und der in Lösung befindlichen Salze.

Wir haben bisher die Eigenschaften der Indikatoren im allgemeinen besprochen, soweit sie durch ihr physikalisches und chemisches Verhalten und die Natur der zu titrierenden Säure oder Base bedingt werden. Wir haben noch, soweit sich dies zusammenfassend angeben lässt, den Einfluss der Reaktionsprodukte der Titration und der in der betreffenden Lösung von vornherein befindlichen Substanzen zu besprechen¹⁾.

1) Es gelten die angeführten Regeln nur für solche Fälle, in welchen die Reaktionsprodukte und die von anfang an in Lösung befindlichen Substanzen in nicht sehr starker Konzentration vorhanden sind. Durch stark konzentrierte Lösungen wird die Empfindlichkeit vieler Indikatoren nachteilig beeinflusst, ohne dass sich dafür ein allgemeines Gesetz aufstellen lässt.

Als durchgehend lässt sich die Gesetzmässigkeit aussprechen, dass ein Indikator nur dann scharf umschlägt, wenn das bei der Titration gebildete Reaktionsprodukt auf den Indikator neutral reagiert.

So lässt sich Essigsäure mit Lakmus, überhaupt mit Hilfe der Indikatoren der zweiten Gruppe, sehr schlecht titrieren, weil das gebildete essigsäure Alkali auf den Indikator basisch reagiert. Ebenso wenig scharf kann man schweflige Säure oder Kohlensäure mit diesen Indikatoren bestimmen, da die als Zwischenprodukte der Titrierung auftretenden sauren schwefligsauren Salze bzw. Bikarbonate auf die Glieder der zweiten Gruppe sauer bzw. basisch reagieren.

Ammonsalze.

Dass gewisse Indikatoren in Gegenwart von Ammonsalzen nicht angewandt werden dürfen, ist eine bekannte Thatsache. Man erhält z. B. bei Phenolphthaleïn und Curcuma unbrauchbare Resultate, falls Ammonsalze zugegen sind, da die alkalische Reaktion erst dann beobachtet wird, wenn ein relativ grosser Überschuss an Alkali vorhanden ist. Man benutzt daher in diesem Falle Methylorange, Kongorot oder Lakmoid.

Diese Eigenschaft von Phenolphthaleïn und Curcuma ist auch wieder eine Folge der hydrolytischen Dissociation. Wir müssen berücksichtigen, dass in Gegenwart von Ammonsalzen durch einen Überschuss an fixem Alkali Ammoniak in Freiheit gesetzt wird, und dass dieses mit dem Indikator in Verbindung tritt. Bekanntlich werden aber die Ammonverbindungen von Phenolphthaleïn und Curcuma sehr leicht hydrolysiert und zeigen in diesem Zustand nicht die charakteristische rote bzw. braune Farbe der alkalischen Reaktion.

Wir finden daher in Gegenwart von Ammonsalzen nur bei der ersten Gruppe einen scharfen Farbenumschlag; die Schärfe nimmt in der zweiten Gruppe ab und leidet ausserordentlich bei den Indikatoren der dritten Gruppe.

Magnesium- und Zinksalze.

Sind in einer sauren Lösung Magnesium- und Zinksalze vorhanden, so vollzieht sich beim Titrieren mit Alkali der Umschlag nach basisch nicht plötzlich sondern ganz allmählich. Haben wir bis zu einem gewissen Punkt, bei welchem die Lösung noch sauer reagiert, Lauge zugegeben, so schlägt, ohne dass wir mehr Lauge zufügen müssen, die Farbe ganz langsam um, bis sie die volle alkalische Nuance zeigt. Dieser langsame Umschlag zeigt sich deutlich nur beim Titrieren mit verdünnter Lauge (etwa $\frac{1}{10}$ normal) und ist bei konzentrierteren Laugen nur schwer zu beobachten. Es ist anzunehmen, dass durch einen Überschuss an Alkali zunächst

Magnesium- bzw. Zinkoxyd gebildet wird, und dass diese Oxyde mit den Indikatoren allmählich zu Salzen zusammentreten.

Die mineralsauren Salze der Elemente mit schwach basischen Eigenschaften reagieren auf sämtliche Indikatoren sauer, nur sehr schwach sauer auf die Indikatoren der ersten Gruppe, stark sauer auf die Glieder der dritten Gruppe. Man benutzt dieses Verhalten, um die Säure in Lösungen von Zink- und Aluminiumsalzen zu titrieren. Bei Eisen- und Chromoxydsalzen lässt sich dies Prinzip nur mit Hilfe von Reagenzpapieren (s. Seite 114) verwerten, weil die Farbe der Salze die Farbe der Indikatoren verdeckt.

Al-, Cr-, Fe-,
Zn-Salze.

Auch die Verbindungen schwacher organischer Basen mit starken Säuren reagieren auf die Indikatoren sauer; eine scharfe Bestimmung dieser Basen auf massanalytischem Wege wird dadurch unmöglich gemacht (Seite 116).

Salze
schwacher
Basen.

Neutrale Salze, in welchen eine starke Base mit einer schwachen Säure verbunden ist, reagieren auf sämtliche Indikatoren mit Ausnahme der übermässig säureempfindlichen — Poirriers Blau — basisch. Es gilt dies besonders für die Verbindungen der fixen Alkalien mit sehr schwachen organischen Säuren (Phenolen), für die kohlsauren Alkalien und die Sulfide.

Es sei hier auf den Einfluss der freien Kohlensäure hingewiesen, die sehr häufig als Reaktionsprodukt bei massanalytischen Operationen auftritt. Wie schon (Seite 4) erwähnt, ist die Einteilung in kohlsäureempfindliche und kohlsäureunempfindliche Indikatoren ungerechtfertigt. Unempfindlich gegen Kohlensäure ist kein Indikator. Methylorange, ein Indikator, der von den gebräuchlichen am wenigsten auf schwache Säuren reagiert, wird durch eine gesättigte wässrige Lösung von Kohlensäure stark rotgelb gefärbt und zeigt beim Titrieren von Säure mit Alkali in Gegenwart von Kohlensäure nicht einen reinen Übergang in gelb sondern in orange-farben. Noch deutlicher zeigt sich die saure Reaktion der Kohlensäure bei Kongorot und Lakmoid, die gleichfalls für gewöhnlich als kohlsäure-unempfindlich bezeichnet werden.

Kohlen-
säure.

Enthält aber eine mit Kohlensäure gesättigte wässrige Lösung nur eine ganz geringe Menge kohlsauren oder vielmehr doppeltkohlsauren Salzes, so zeigt Methylorange trotz des grossen Überschusses an freier Kohlensäure eine rein gelbe Farbe. Es erklärt sich dies aus der Gesetzmässigkeit, nach welcher mittelstarke oder schwache Säuren bei Gegenwart ihrer Neutralsalze viel schwächer wirken, als in reinem Zustande bei gleicher Konzentration und gleichem Säuretitel. Man kann also durch äusserst verdünnte mit Methyl-

orange gelb gefärbte Sodalösungen beliebig lange Kohlensäure einleiten, ohne dass die geringste Farbenänderung eintritt. Nimmt man statt der Sodalösung verdünnte Lösung von NaCl , Na_2SO_4 oder NaNO_3 , so tritt die rotgelbe Färbung durch Kohlensäure ganz wie in reinem Wasser ein. Die entsprechenden Erscheinungen sind bei den anderen Indikatoren der ersten Gruppe zu beobachten.

Die Eigenschaft des Phenolphthaleins, in schwach alkalischer Lösung aus rot in farblos überzugehen, wird häufig dem Einfluss der Kohlensäure der Luft zugeschrieben. Thatsächlich hat diese Erscheinung mit der Kohlensäure gar nichts zu thun, was schon daraus erhellt, dass eine schwach alkalische durch Phenolphthalein gerötete Lösung sich gleichmässig durch die ganze Flüssigkeit entfärbt, während unter dem Einfluss der Kohlensäure der Luft die Entfärbung von der Oberfläche der Flüssigkeit aus beginnen müsste. Bewiesen wird dies durch die Thatsache, dass der Entfärbungsprozess ebenso stattfindet, wenn man in Gefässen arbeitet¹⁾, bei welchen jegliche Kohlensäure abgeschlossen ist, ferner wenn man eine Säure mit völlig klarer Barytlauge titriert, welche frei von Karbonat ist.

Was für Phenolphthalein gesagt ist, gilt in gleichem Masse für sämtliche Indikatoren der dritten Gruppe, so dass wir auch hier wieder gezwungen sind, diese Verhältnisse auf hydrolytische Dissociation zurückzuführen, welche das Wasser auf die Salze der Indikatoren der dritten Gruppe ausübt.

Im übrigen braucht man wegen eines geringen Kohlensäuregehaltes einer Normallauge auch bei Anwendung der Indikatoren der dritten Gruppe nicht zu ängstlich zu sein.

Eine $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge, welche mit Barytwasser deutlich einen Gehalt an kohlensaurem Natron erkennen lässt, zeigt dieselben Verhältnisse wie eine von Kohlensäure befreite Lauge. Titriert man mit der etwas Karbonat enthaltenden Lauge 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ Normal-Säure, so zeigt sich, falls diesen 10 ccm kein Wasser zugesetzt wurde, für Methylorange und Phenolphthalein genau derselbe Übergangspunkt von sauer nach alkalisch.

IX.

Verhalten der Indikatoren in heissen Lösungen.

Massanalytische Bestimmungen werden häufiger in der Wärme ausgeführt, wenn der zu titrierende Körper in der Kälte schwer

¹⁾ Z. anal. Chem. **38**, 1899, 277.

löslich ist. Oft muss man auch zur Zersetzung von kohlen-sauren Salzen oder Sulfiden erwärmen und führt dann, um Zeit zu sparen, die Titration, ehe man die Flüssigkeit abgekühlt hat, in der Wärme zu Ende. Für derartige Operationen ist es von Interesse, die Empfindlichkeit der Indikatoren in heissen Lösungen kennen zu lernen.

Im allgemeinen ist der Umschlag der Indikatoren in heissem destilliertem Wasser, wenn die Verdünnung nicht zu weit geht, von genügender Schärfe. Unbrauchbar sind hier nur Kongorot und Benzopurpurin. Curcuma giebt in der Wärme einen weniger empfindlichen Umschlag, ebenso leiden Methyl- und Äthylorange und Dimethylamidoazobenzol etwas an Schärfe des Farbenwechsels, sind aber in der Wärme noch anwendbar, wenn man nur sehr wenig Säure mit Lauge zu titrieren hat.

Enthält aber die heisse Lösung Neutralsalze wie $K_2(Na_2)SO_4$ $K(Na)Cl$ gelöst oder bestimmt man eine grössere Menge Schwefel- oder Salzsäure mit Kali- oder Natronlauge, so kann man den Farbenübergang bei Methyl- bzw. Äthylorange und Dimethylamidoazobenzol nicht mit wünschenswerter Genauigkeit beobachten. Man thut deshalb gut, falls man mit Kongorot, Benzopurpurin, Curcuma oder einem der letztgenannten Indikatoren arbeiten will, überhaupt nur in kalten Lösungen zu titrieren.

Übrigens ist es für genaue quantitative Bestimmungen, ganz abgesehen von der jeweiligen Schärfe des Reaktionsumschlages, durchaus nicht gleichgiltig, ob man in kalten oder heissen Lösungen titriert. Es ist offenbar, dass ein gegen Alkali bzw. Säure empfindlicher Indikator diese Empfindlichkeit in der Wärme stärker zeigt, weil eben die Wärme die Einwirkung der Säure bzw. Base auf den betr. Indikator begünstigt. Hat man z. B. bei Neutralisation von Schwefelsäure mit Natronlauge und Methylorange in der Kälte soweit titriert, dass eben die rote Farbe in orange übergegangen ist, und erhitzt man dann die Lösung, so geht die orangegelbe Farbe in rein gelb über, um wieder beim Erkalten in orange umzuschlagen. In der Wärme wird also der Neutralisationspunkt — gelb — früher angezeigt als bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der Titration von Lauge mit Säure wird andererseits Methylorange in heisser Lösung den Neutralpunkt rot oder orange später angeben als bei gewöhnlicher Temperatur. Umgekehrt wird hier Phenolphthaleïn als säureempfindlicher Indikator der dritten Gruppe in der Wärme den Umschlag aus rot in farblos früher anzeigen als in der Kälte. Es entsprachen z. B. 50 ccm Normal-Natronlauge 49,75 ccm Normal-Salzsäure, wenn man in kalter Lösung neutralisierte, dagegen

49,50 ccm der Säure, wenn die Neutralisation in der Wärme ausgeführt wurde. Diese Differenz zwischen der Titrierung in der Wärme und bei gewöhnlicher Temperatur ist nicht genau, aber doch ungefähr proportional der vorhandenen Wassermenge. Bei der Berechnung hat man die bereits auf Seite 16 angeführten Prinzipien als Grundlage zu nehmen.

Bei diesen Ungleichmässigkeiten soll man überhaupt bei genauen Titrationsen höhere Temperaturen vermeiden. Ist aber eine Titrierung in der Wärme unumgänglich, so hat man bei der Analyse nicht den gewöhnlichen Titer der Normal-Lösungen in Rechnung zu ziehen, sondern denjenigen, welchen man für Titrationsen in der Wärme, wenn möglich unter denselben Konzentrationsverhältnissen, festgestellt hat.

X.

Zur Kontrolle der Normallösungen.

Die Bedingungen für eine genaue acidimetrische oder alkalimetrische Titerstellung seien, obwohl sie aus dem vorhergehenden entnommen werden können, hier noch einmal zusammengefasst.

Wegen der hydrolytischen Dissociation ist ein Zusammentreffen einer schwachen Base mit einer schwachen Säure zu vermeiden; sehr schwach saure Indikatoren sind daher für die Titration schwacher Basen, sehr schwach basische Indikatoren für die Titration schwacher Säuren unbrauchbar.

Als Titrierflüssigkeiten verwendet man deshalb stets starke Säuren oder starke Basen. Es kommen für analytische Zwecke in Betracht: einerseits Salzsäure, Schwefelsäure (Salpetersäure) und Oxalsäure, andererseits Kali-, Natron- und Barytlauge, Ammoniak und Sodalösung.

Normal-
säuren.

Mit Berücksichtigung der unten angeführten Bedingungen sind Salzsäure und Schwefelsäure für Titerstellungen ohne Unterschied zu gebrauchen. Salzsäure giebt zwar einen etwas schärferen Umschlag der Indikatoren, der jedoch bei einiger Übung nicht ins Gewicht fällt. In Gegenwart von Kalk und Barytsalzen zieht man im allgemeinen Salzsäure vor und vermeidet die Anwendung von Schwefelsäure und Oxalsäure.

Normal-
laugen.

Kalilauge und Natronlauge sind für Titrierzwecke gleich geeignet. Barytlauge hat wie diese den Nachteil, dass sie leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht. Da der kohlen-saure Baryt aber unlöslich ist, so hat man in der klaren Barytlauge eine von Kohlensäure freie alkalische Titrierflüssigkeit, die jedoch der Ausscheidung des Baryum-

karbonats halber sehr leicht ihren Gehalt ändert. Ammoniak hat den Vorteil, dass es weniger leicht Kohlensäure anzieht und die Glasgefäße weniger angreift als die eben genannten Laugen. Indes verliert es beim Öffnen und Ausgießen leicht Ammoniak und ist daher nur in verdünnten Lösungen anwendbar (höchstens halbnormal).

Sodalösung hält sich sehr gut; jedoch ist sie niemals direkt wegen des störenden Einflusses der frei werdenden Kohlensäure verwendbar und daher als Normallösung nur ausnahmsweise in Gebrauch.

Über die Wahl der Indikatoren bei Titerstellungen lassen sich, ^{Wahl der Indikatoren.} sofern man ihre Eigenschaften berücksichtigt, keine Vorschriften machen, da hier zu viel Gewohnheit mitspricht, als dass man diesen oder jenen Indikator ohne weiteres als besser empfehlen könnte. Für gewöhnlich kommen Methylorange, Kongorot und Lakmoïd, Lakmus, Rosolsäure und Phenolphthaleïn in Betracht. Für Titerstellung mit Mineralsäuren, mit Kali-, Natron-, Barytlauge oder Sodalösung sind die sechs Indikatoren gleichwertig, selbstverständlich unter Berücksichtigung der auf Seite 12—16 gegebenen Grundlagen.

Oxalsäure einerseits und Ammoniak andererseits nehmen bezüglich der Wahl der Indikatoren eine Ausnahmestellung ein gegenüber den anderen Titrierflüssigkeiten. Titriert man mit Oxalsäure, so benutzt man Lakmus, Rosolsäure oder Phenolphthaleïn, titriert man mit Ammoniak, so sind Methylorange, Kongorot oder Lakmoïd zu verwenden.

Unter Beziehung auf die Seite 12—16 und Seite 25 und 29 angeführten Gesetzmässigkeiten gelten für genaue Titerstellungen folgende Bedingungen:

1. Die wässrige Lösung des zur Titerstellung dienenden Körpers darf nicht zu konzentriert und nicht zu verdünnt sein. Die zu titrierende Menge Flüssigkeit soll 50—100 ccm betragen, jedenfalls 100 ccm nicht übersteigen. Müssen gewisse Titrierungen in Gegenwart grösserer Wassermengen ausgeführt werden, so sind für derartige Verhältnisse die Titer besonders zu bestimmen.

Dient zur Lösung einer zu untersuchenden Substanz nicht Wasser, sondern eine andere neutrale Flüssigkeit (Alkohol, Äther, Aceton), so ist mit Rücksicht auf die letzteren Lösungsmittel und die jeweils angewandte Menge derselben der Titer der betreffenden Normallösung gleichfalls besonders zu bestimmen.

2. Eine für gewöhnliche Bestimmungen gültige Titerstellung soll niemals in der Wärme ausgeführt werden. Müssen die zur Titrierung

notwendigen Voroperationen in der Wärme¹⁾ vorgenommen werden (Lösung der Titersubstanz, Zersetzung derselben, Austreiben der Kohlensäure), so muss man vor dem Titrieren abkühlen. Muss die Titrierung eines zu untersuchenden Körpers selbst in der Wärme geschehen, so hat man ebenfalls den Titer für den speziellen Fall festzustellen.

3. Man titriert so, dass der Farbumschlag des Indikators aus saurer Lösung nach alkalisch erfolgt. Hat man als Titersubstanz einen basisch reagierenden Körper, z. B. Na_2CO_3 , so legt man ein abgemessenes Quantum Säure im Überschuss vor und titriert mit Lauge zurück.

4. Die mit Hilfe von Methylorange, Kongorot und Lakmoïd gefundenen Titerzahlen stimmen unter sich überein, ebenso unter sich die mit Hilfe von Rosolsäure und Phenolphthaleïn gefundenen Titer. Unter Berücksichtigung der unter 1—3 gegebenen Vorschriften zeigen sich zwischen den sechs oben genannten Indikatoren überhaupt nur unwesentliche Differenzen.

Dagegen differieren die Titerstellungen um so mehr, je grösser die zu titrierende Flüssigkeitsmenge und je höher die Temperatur ist. Besonders stark werden diese Differenzen, wenn wir eine alkalische Lösung in der Wärme mit Säure titrieren.

5. Es empfiehlt sich, eine Titerstellung stets mit mindestens zwei verschiedenen als Urmass dienenden Körpern auszuführen, weil man dadurch nicht nur Sicherheit für die Richtigkeit der Titerstellung selbst, sondern auch für die Reinheit der angewandten Titersubstanzen gewinnt.

6. Die Titerstellung der Säuren und Laugen muss möglichst bei Durchschnittstemperatur von $17,5^{\circ}$ geschehen. Werden mit den eingestellten Lösungen Titrierungen bei höheren oder niederen Temperaturen ausgeführt, so ist der Ausdehnungskoeffizient der betreffenden Flüssigkeiten in Rücksicht zu ziehen²⁾.

Titersubstanzen.

Als Urmass für Titerstellungen sind eine ganze Anzahl Körper empfohlen worden, von denen aber nur wenige einer genauen Titerkontrolle genügen. Es sei hier nur auf diejenigen Substanzen Rücksicht genommen, welche sich als brauchbar erwiesen haben.

¹⁾ Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass man in diesen Fällen mit möglichst wenig angreifbaren Glasgefässen (Jenenser Normalglas) arbeiten muss.

²⁾ Für Normalsäuren und Laugen finden sich in der Zeitschrift für analytische Chemie **21**, 169, 170 und 174 von Schulze zusammengestellte Tabellen, welche die jeweiligen Korrekptionsverhältnisse angeben.

Kohlensaures Natron. Na_2CO_3 . Das als „puriss. pro anal.“ käufliche, krystallwasserfreie Salz findet sich in grosser Reinheit im Handel, enthält aber durch das Calcinieren noch geringe Mengen von Ätznatron. Um es ganz rein zu erhalten, bereitet man sich eine heiss gesättigte Lösung, lässt erkalten, filtriert, sättigt das Filtrat mit Kohlensäure und lässt das Bikarbonat auskrystallisieren. Am besten arbeitet man in Gefässen aus Jenenser Normalglas oder in Platinfässen. Das Bikarbonat wird abfiltriert, abgesaugt und zunächst an der Luft, dann im Trockenschrank bei 150° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Man hat darauf zu achten, dass das zum Heizen des Trockenschrankes benutzte Gas schwefelfrei ist, weil das Salz andernfalls leicht Schwefel aufnimmt. Ist das Gas nicht genügend rein, so trocknet man am besten mit einer Weingeistflamme bei 150° . Trocknen des Bikarbonats über freier Flamme bei höherer Temperatur ist unzulässig, weil sich zu leicht Ätznatron bildet.

Zur Titerstellung von Normal- bzw. Halbnormallösungen löst man etwa 1 g bzw. 0,5 g in Wasser, versetzt mit 25 ccm Säure, treibt die Kohlensäure durch Erhitzen aus, lässt erkalten und titriert mit Normallauge zurück.

Als Indikatoren für Mineralsäuren dienen Methylorange oder Kongorot, für Oxalsäure Lakmus oder Phenolphthaleïn. Bei Titerkontrolle verdünnterer Mineralsäuren und Laugen ($1/10$ normal) verwendet man am besten Kongorot, bei ganz schwachen Lösungen ($1/100$ normal) Jodeosin (vergl. Seite 45).

An Stelle der abgewogenen Menge kohlsauren Natrons kann man ein abgemessenes Volum einer Normalsodalösung (53 g:1 l) benutzen.

Kohlensaurer Kalk. CaCO_3 . Als bestes Material dient der fein gepulverte und bei 100° getrocknete isländische Doppelspat. Zur Kontrolle von Normal- oder Halbnormallösungen wägt man etwa 1 g oder 0,5 g ab, versetzt mit 25 ccm Säure und verfährt im übrigen wie bei dem kohlsauren Natron. Der kohlsaurer Kalk wird zur Kontrolle der Salzsäure und Salpetersäure benutzt, eignet sich aber nicht zur Kontrolle der Schwefelsäure und Oxalsäure. Als Indikatoren benutzt man Methylorange oder Kongorot. Neuerdings wird darauf aufmerksam gemacht¹⁾, dass die mit Doppelspat gefundenen Zahlen doch nicht genügend scharf mit der gewichtsanalytischen Kontrolle der Salzsäure übereinstimmen. Vielleicht veranlasst ein Gehalt an Magnesia diese Differenz.

1) Z. f. angew. Chem. 1900, 486.

Calciumoxyd. CaO . Wird aus reinem oxalsaurem oder weinsaurem Calcium gewonnen. Die beiden Salze werden dargestellt, indem man eine Lösung von reinem Chlorcalcium mit Essigsäure ansäuert und mit oxalsaurem Ammoniak fällt resp. indem man die neutrale Lösung des Chlorcalciums mit Seignettesalz versetzt. Die Niederschläge werden ausgewaschen und getrocknet. Zur Titerkontrolle wird eine entsprechende Menge der Salze im Platintiegel anfangs schwach, dann stark geglüht bis zum konstanten Gewicht, und die gewogene Menge CaO mit Salzsäure titriert.

Borax. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$. Das reine Salz des Handels wird in $50\text{--}60^\circ$ warmem Wasser aufgelöst und zur Krystallisation gestellt; die Temperatur soll 60° nicht übersteigen, da sich sonst ein Salz mit 5 Mol. Krystallwasser abscheidet. Das Umkrystallisieren muss zwei bis dreimal geschehen. Das abfiltrierte Salz wird an der Luft getrocknet, fein pulverisiert und unter häufigerem Umschäufeln so lange an der Luft stehen gelassen, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert. Für gewöhnlich genügen zwei bis drei Tage.

Der so gereinigte Borax eignet sich wegen seines hohen Molekulargewichts besonders gut zu Titerstellungen. Man löst etwa 2 g Borax auf und giebt bei Normal- resp. Halbnormallösungen 15 resp. 30 ccm Säure hinzu und titriert mit Lauge zurück. Als bester Indikator dient Methylorange. Mit Borax lassen sich nur Mineralsäuren kontrollieren.

Oxalsäure. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Der Oxalsäure des Handels haftet häufig sehr hartnäckig saures Kaliumsalz an, welches durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht zu beseitigen ist. Am besten löst man die Säure in heisser $10\text{--}15\%$ iger Salzsäure und lässt unter fortwährendem Umrühren erkalten. Die Krystalle werden abgesaugt, noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet. Die so gewonnene Säure darf beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen und ist andernfalls nochmals aus Salzsäure umzukrystallisieren.

Eine reine, wasserfreie Oxalsäure erhält man durch vorsichtiges Sublimieren der käuflichen Oxalsäure. Die wasserhaltige Oxalsäure verwittert leicht (schon bei 20° an der Luft), und ist daher für Titerstellungen am besten in wasserfreiem Zustand anzuwenden, d. h. entweder als sublimierte Säure oder nach dem Trocknen bei 100° .

Zur Titerstellung löst man etwa 1 g der wasserfreien oder etwa 1,5 g der wasserhaltigen Säure in Wasser und titriert mit der zu kontrollierenden Lauge. Als Indikatoren dienen Lakmus, Rosolsäure oder Phenolphthaleïn (vgl. Seite 31).

Will man sich Normal-Oxalsäure vorrätig halten, so löst man 63 g der wasserhaltigen oder 45 g der wasserfreien Säure in Wasser

und verdünnt zu 1 l. Verdünntere Lösungen von Oxalsäure (z. B. $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure) sind infolge von Bakterienwirkung wenig haltbar und werden entweder durch Zusatz einer geringen Menge Thymol oder durch Erwärmen auf $60-70^{\circ}$ sterilisiert.

Natriumoxalat. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Das Handelsprodukt wird in Wasser gelöst und mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Man lässt einige Zeit stehen, filtriert dann ab und engt die Flüssigkeit auf etwa $\frac{1}{10}$ des Volumens ein. Hierbei scheidet sich das Natriumoxalat aus. Das Salz wird filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, wieder in Wasser gelöst und nach dem Einengen der Lösung zur Krystallisation gestellt. Das Umkrystallisieren wird wiederholt und zwar so oft, bis die Mutterlauge klar ist und höchstens nur noch ganz schwach alkalisch reagiert. Das so gereinigte Salz wird bei 125° getrocknet. Eine abgewogene Menge desselben, etwa 1,5 g, wird im Platintiegel geglüht und, wie dies bei dem kohlen-sauren Natron angegeben, titriert. Da das krystallisierte Salz beim Glühen leicht dekrepitiert, so löst man es besser noch einmal in wenig heissem Wasser auf und lässt die heiss gesättigte Lösung in Alkohol fließen, wodurch das Salz in Form eines voluminösen Niederschlags ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und bei 125° getrocknet.

Natriumoxalat wird zur Titerstellung empfohlen, weil es nicht verwittert und leichter rein zu erhalten ist als das ebenfalls zur Titerkontrolle benutzte zweifach- und vierfachsäure oxalsäure Kali.

Kaliumtetraoxalat. $\text{KHC}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Von einer Lösung reiner Oxalsäure wird genau der vierte Teil mit Kalilauge neutralisiert und mit dem übrigen Teil der Oxalsäure vermischt. Das durch Krystallisation erhaltene Salz wird mehrfach aus Wasser umkrystallisiert und schliesslich durch wochenlanges Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Rührt man oder schüttelt man während des Krystallisierens um, so erhält man kleine mutterlaugefreie Krystalle.

Das Kaliumtetraoxalat ist nicht immer von konstanter Zusammensetzung. Vor dem Gebrauch desselben als Ursubstanz überzeugt man sich von seiner Reinheit durch Titrierung mit bereits eingestellter Lauge oder mit einer frisch eingestellten Permanganatlösung oder durch gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäuremenge, welche das Salz bei der Oxydation mit Mangansuperoxyd entwickelt¹⁾.

Um das Tetraoxalat wasserfrei zu erhalten, hat man es bei 128°

¹⁾ Meineke, Chem. Ztg. 19. 4. (1895).

getrocknet. Das Trocknen ist jedoch nicht zu empfehlen, da das Salz kein konstantes Gewicht annimmt.

Zur Titerstellung von Normallauge löst man etwa 2 g in heissem Wasser, giebt annähernd die zur Neutralisation nötige Menge Lauge hinzu, lässt erkalten und titriert zu Ende. Indikatoren: Lakmus, Rosolsäure oder Phenolphthaleïn.

Weinstein. $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Zur Darstellung des sauren weinsauren Kalis erhitzt man weissen Cremor tartari mehrere Stunden lang mit 1 Teil Wasser und $\frac{1}{10}$ Teil Salzsäure (sp. G. 1,13) am Rückflusskühler und lässt unter Umrühren erkalten. Oder man versetzt eine konz. Lösung von Weinsäure mit einer überschüssigen Lösung von konz. essigsaurem Kalium und lässt unter fortwährendem Umrühren krystallisieren. Der nach dem einen oder anderen Verfahren gewonnene Weinstein muss noch dreimal aus verdünnter Salzsäure (etwa 2,5 %ig) umkrystallisiert werden. Die so gereinigte Substanz wird abfiltriert, zuvor mit wenig Wasser, dann mit 50 %igem Alkohol gewaschen und bei 90° getrocknet.

Weinstein hat vor den oben erwähnten Titersubstanzen den Vorteil, dass er leicht rein zu erhalten ist und nicht verwittert.

Zur Kontrolle der Normal- bzw. Halbnormallauge wägt man etwa 3,5 g bzw. 1,75 g ab, löst in heissem Wasser und giebt annähernd die zur Neutralisation notwendige Menge Lauge hinzu (etwa 19 ccm). Dann lässt man erkalten und titriert zu Ende. Als Indikatoren dienen Lakmuspapier oder Phenolphthaleïn.

Zur Kontrolle auf Säuren wird eine abgewogene Menge Weinstein bei gelinder Hitze im Platintiegel verkohlt. Der Tiegel mit Inhalt wird in ein Becherglas gebracht und mit heissem Wasser ausgelaugt. Unter Bedecken mit einem Uhrglas lässt man vorsichtig einen Überschuss von Normalsäure zufließen. Nach dem Austreiben der Kohlensäure und dem Erkalten titriert man die Säure mit Hilfe von Methylorange oder Kongorot zurück.

Die Titerkontrolle einer Lauge mittelst Oxalsäure oder der sauren Oxalate bzw. mit Weinstein kann sich nur auf Lösungen fixer Basen erstrecken. Eine Kontrolle der Ammoniaklösung ist mit diesen Substanzen nicht zu empfehlen.

Kaliumbiodat. KHJ_2O_6 ¹⁾. Das käufliche Salz ist, bevor es einer weiteren Reinigung unterzogen wird, zunächst auf Sulfate, Chloride und Nitrate zu prüfen. Die Prüfung auf Sulfate geschieht

1) Meineke, Chem. Ztg. 19. 4. (1895).

nach Reduktion des Bijodats mit Zink und Salzsäure, die Untersuchung auf Chloride und Nitrate nach Reduktion mittelst schwefliger Säure. Ist das Bijodat frei von den genannten Verunreinigungen, so löst man zur Entfernung von Monojodat 20 g des Salzes unter Zusatz von 1 g Jodsäure in 120 ccm siedenden Wassers auf und lässt unter Umrühren erkalten. Die sich ausscheidenden Krystalle werden durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht vollkommen rein erhalten.

Als Urmass für die Alkalimetrie eignet sich Bijodat zur Kontrolle schwacher Alkalilösungen ($1/10$ normal). Man löst etwa 1 g in Wasser und titriert unter Anwendung von Phenolphthaleïn bis zur Rotfärbung. Zur Kontrolle von Normallauge ist das Salz nicht geeignet, weil man bei dem hohen Molekulargewicht desselben zu viel abwägen und zur Lösung der abgewogenen Menge zu viel Wasser anwenden muss.

Reines Bijodat kommt nicht nur als Urmass für alkalimetrische Titrationsen in Betracht, sondern hat auch ganz besonders für jodometrische Titrationsen Bedeutung.

Schwefelsaures Ammon. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Das Salz lässt sich durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser leicht reinigen. Die Krystalle werden abgesaugt und bei 100° getrocknet. Zur Titerkontrolle werden 10 g in 500 ccm Wasser gelöst und davon 50 ccm mit Magnesiumoxyd destilliert. Das übergehende Ammoniak wird in einem abgemessenen Überschuss von Normal-Säure aufgefangen, der dann mit Alkali zurücktitriert wird.

Die Anwendung des schwefelsauren Ammons als Urmass hat insofern Bedenken, als es häufig Pyridinsalz enthält, welches sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen lässt.

Chlorammonium. NH_4Cl . Wird, da es im Handel sehr rein vorkommt, ebenfalls als Urmass empfohlen. Vor seiner Verwendung prüft man es auf Schwefelsäure, auf durch Schwefelammon fällbare Körper und auf Glührückstand. Im übrigen gilt das bereits bei dem schwefelsauren Ammon erwähnte.

Ausser den aufgeführten Titersubstanzen sind noch Kaliumbioxalat, Kaliumbichromat, Kupfervitriol, metallisches Natrium, Kieselfluornatrium u. a. Körper in Vorschlag gebracht worden, haben aber in der Praxis wenig Beachtung gefunden.

XI.

Zur Klassifizierung neuer Indikatoren.

Da es vom theoretischen Standpunkte aus unmöglich ist, einen neuen Indikator zu finden, der vielleicht sämtlichen Ansprüchen genügen könnte, so ist man in der Laboratoriumspraxis häufiger

genötigt, einen Körper als Indikator charakterisieren zu müssen, um seine Anwendungsfähigkeit gerade für ein besonderes Gebiet zu erproben.

Zu diesem Zwecke bereitet man sich eine wässrige oder alkoholische Lösung der betr. Substanz oder versucht sie, falls sie in Wasser oder Alkohol unlöslich ist, durch Alkali oder Säure in Lösung zu bringen; in letzterem Fall stumpft man nach dem Lösen möglichst mit Säure oder Alkali ab, ohne den Körper auszufällen.

Diese Lösung, mag sie farblos oder gefärbt sein, muss folgende Eigenschaften haben, wenn sie als Indikator dienen soll:

Wenige Tropfen derselben, in Wasser gebracht, müssen letzteres entweder sofort deutlich färben oder demselben nach Zusatz von Alkali bezw. Mineralsäure eine deutliche Färbung erteilen.

Geben wir zu dem mit der Lösung versetzten Wasser einen Tropfen Normal-Salzsäure oder Normal-Natronlauge, so muss ein scharfer Farbenumschlag eintreten.

Fügen wir zu etwa 10 ccm Wasser wenige Tropfen des Indikators, dazu eine Spur Salzsäure oder Natronlauge, so muss, wenn wir nunmehr etwa 100 ccm Wasser zugeben, die durch die Säure bezw. das Alkali hervorgerufene Färbung bestehen bleiben. Geht beim Verdünnen mit Wasser die durch die Säure erzeugte Färbung in diejenige Färbung über, welche der Indikator zeigt, wenn er mit Alkali versetzt wird, so ist derselbe gegen Alkali zu sehr empfindlich. Geht die durch Alkali hervorgerufene Färbung durch das hinzugefügte Wasser in die auf Zusatz von Säuren erscheinende Farbe über, so ist der Indikator gegen Säuren zu sehr empfindlich. In beiden Fällen ist der Farbstoff als Indikator unbrauchbar.

Zur Klassifizierung eines Indikators versetzt man einige Tropfen seiner Lösung mit gerade soviel Essigsäure, dass die saure Reaktion angezeigt wird. Dann giebt man Alkohol hinzu. Schwindet auf Zusatz von Alkohol die saure Reaktion, kehrt aber, wenn wir nunmehr mit Wasser verdünnen, wieder, so gehört der Indikator in die erste Gruppe. Schwindet auf Zusatz von Alkohol die saure Reaktion nicht, so versetzt man einige Tropfen des Indikators mit eben soviel Ammoniak, dass alkalische Reaktion deutlich wird. Schlägt, wenn wir jetzt Alkohol hinzufügen, die alkalische Reaktion nach sauer um und kehrt nach Zugabe von Wasser wieder, so gehört der Indikator in die dritte Gruppe. Ändert der mit Essigsäure oder Ammoniak versetzte Indikator nach Zusatz von Alkohol seine Farbe nicht, so ist derselbe zur zweiten Gruppe zu zählen.

Die Entscheidung, an welcher Stelle der betr. Gruppe der zu untersuchende Indikator stehen soll, kann am besten durch Titrierung verschiedener schwächerer Säuren oder Basen ermittelt werden, nach den auf Seite 8 und 9 erläuterten Prinzipien.

Die Anwendungsfähigkeit des Indikators in der analytischen Praxis ergibt sich nach dieser Klassifizierung von selbst.

Spezieller Teil.

I.

Die Indikatoren der ersten Gruppe, welche gegen Alkali empfindlich, gegen Säure wenig empfindlich sind.

[Methylviolett]

- a) Jodeosin
- b) Tropäolin
- c) Methylorange
Äthylorange
Helianthin
Dimethylamidoazobenzol
- d) Kongorot
Benzopurpurin
- e) Cochenille
- f) Lakmoïd.

Die Anordnung ist derartig getroffen, dass die Empfindlichkeit gegen Alkali von a) nach f) hin abnimmt, die Empfindlichkeit gegen Säuren wächst. Die unter gleichen Buchstaben zusammengefassten Indikatoren zeigen einen gleichen Grad der Empfindlichkeit.

Methylviolett ist auf Säuren zu wenig reaktionsfähig, um zu den Indikatoren im eigentlichen Sinne gezählt zu werden. Es wird hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt und hat auf die unten angegebenen allgemeinen Eigenschaften der ersten Gruppe keine Beziehung.

Eine Ausnahmestellung nimmt Jodeosin insofern ein, als es als Indikator in wässriger Lösung kaum in Betracht kommt, seine Empfindlichkeit in ätherischer Lösung, in welcher es für gewöhnlich angewandt wird, aber nicht auf

die Eigenschaften begründet sein kann, die nach Seite 5 und 38 für die Klassifizierung massgebend sind. Thatsächlich ist Jodeosin in wässriger Lösung gegen Alkali sehr unempfindlich, in ätherischer aber empfindlicher als sonst irgend ein Indikator.

Für die Titrierung freier Säuren ist die Anwendung der ersten Gruppe relativ beschränkt. Die Gesamtacidität einer Lösung lässt sich scharf nur bei Mineralsäuren bestimmen.

Mineral-
säuren.

Schwächere mehrbasische Säuren zeigen hier häufig charakteristische Übergänge, wenn ein Teil der Acidität durch Alkali neutralisiert ist. Bei Phosphorsäure tritt ein Umschlag in basisch ein, wenn sämtliche freie Säure in das zweifach saure Salz vom Typus MH_2PO_4 übergeführt ist. Der Übergang ist bei Titrierungen mit Normal- oder $\frac{1}{2}$ Normallaugen ziemlich scharf, weniger scharf bei Titrierung mit $\frac{1}{10}$ Normallösungen, weil die zweifach sauren phosphorsauren Salze auf die Indikatoren der ersten Gruppe immerhin nicht vollständig neutral, sondern schwach sauer reagieren. Es tritt vielmehr bei $\frac{1}{10}$ Normallauge eine kurze Übergangsfärbung ein, von rein saurer bis zur ausgesprochen basischen Reaktion, etwa 0,3 ccm der $\frac{1}{10}$ Normallauge entsprechend. Wird über den Punkt, bei welchem die gesamte Phosphorsäure in zweifach saures Salz übergeführt ist, hinaus titriert, so bildet sich das auf den Indikator der ersten Gruppe basisch reagierende Salz vom Typus M_2HPO_4 . Wir haben dann zeitweise in derselben Lösung ein auf den Indikator basisch und ein schwach sauer reagierendes Salz. Die Folge davon ist, dass, wenn wir nur wenig über den Neutralpunkt hinaus titriert haben, die beiden Salze sich entgegenwirken und eine neutrale Übergangsfarbe erzeugen. Dieselbe verschwindet selbstverständlich, um in die basische Farbe überzugehen, sobald mehr Lauge im Überschuss vorhanden ist, und tritt daher bei Titrierungen mit stärkeren Laugen weniger hervor.

Phosphor-
säure.

Ähnlich wie Phosphorsäure verhält sich schweflige Säure. Titrieren wir die letztere mit Hilfe eines Indikators der ersten Gruppe, so erfolgt der Farbenübergang nach basisch, wenn die Hälfte der schwefligen Säure neutralisiert ist, wenn sich also das saure schweflige-saure Salz gebildet hat. Dieses Salz reagiert neutral, das gewöhnlich als neutral bezeichnete Salz M_2SO_3 basisch. Man kann daher ebensowohl auch die schweflige Säure des neutralen Salzes mit Normalsäure bestimmen, wenn man bis zu dem Punkte titriert, bei welchem der Umschlag aus basisch in sauer erfolgt. Die dabei verbrauchten ccm Normalsäure entsprechen der Hälfte der schwefligen Säure des Neutralsalzes.

Schweflige
Säure.

Absolut scharf ist diese Bestimmung der schwefligen Säure nicht; gegen geringe Mengen freier schwefliger Säure sind die Indikatoren der ersten Gruppe unempfindlich. Wir bemerken deshalb bei der Titration der schwefligen Säure alkalische Reaktion, bevor sämtliche schweflige Säure in das einfach saure Salz übergeführt ist.

$H_2S, B_2O_3,$
 $As_2O_3, CrO_3.$ Schwefelwasserstoff, arsenige Säure, Borsäure und Chromsäure reagieren auf die Indikatoren der ersten Gruppe neutral bzw. so schwach sauer, dass diese Reaktion quantitativ nicht ins Gewicht fällt. Diese Eigenschaft macht die Indikatoren der ersten Gruppe besonders geeignet, die Alkalisalze der letztgenannten Säuren zu titrieren. Die an diese gebundenen Alkalien reagieren dabei in dem gleichen Masse basisch, als ob sie als freie Basen vorhanden wären, lassen sich also ohne weiteres in den Lösungen der betr. Salze titrieren.

Salze des
Al, Zn, Fe, Cr Aluminium, Zink, Eisen und Chromoxydsalze verhalten sich neutral oder nur ganz schwach sauer gegen die Glieder der ersten Gruppe; man kann daher in den Lösungen dieser Salze etwa vorhandene freie Mineralsäuren annähernd genau bestimmen.

Organische
Säuren. Die organischen Säuren können mit den Indikatoren der ersten Gruppe nicht titriert werden. Zwar erhält man bei den stärksten organischen Säuren mit Lakmoïd noch leidlich scharfen Umschlag, jedoch ist der Übergang bei den anderen Indikatoren so sehr allmählich und unsicher, dass man hier lieber von der Verwendung der ersten Gruppe absieht.

Essigsäure
neben
Mineral-
säuren. Man hat die Thatsache, dass Essigsäure nur ganz schwach sauer reagiert, dazu benutzt, um freie Mineralsäuren neben Essigsäure zu bestimmen. Wendet man aber den Indikator wie gewöhnlich in Lösung an, so ist hier eine scharfe Titrierung unmöglich; man ist vielmehr genötigt, den Punkt, bei welchem die Mineralsäure eben neutralisiert ist, mit Hilfe von Reagenzpapieren festzustellen.

Basen.
Pyridin etc. Die grosse Empfindlichkeit der Indikatoren der ersten Gruppe gegen Alkali macht dieselben für die Bestimmung schwächerer Basen unentbehrlich. Es gilt dies besonders für die Titrierung des Ammoniaks und der Aminbasen (Methylamin, Äthylamin etc.). Für noch schwächere Basen, z. B. Pyridin, Anilin, Toluidin, sind sie jedoch nicht zu empfehlen; für annähernd genaue Bestimmungen können aber die entsprechenden Reagenzpapiere benutzt werden. Die mineral-sauren Salze der letztgenannten Basen reagieren nämlich sauer auf die Indikatoren der ersten Gruppe. Neutralisieren wir also eine solche Base z. B. mit Schwefelsäure, so zeigt sich in der Lösung bereits saure Reaktion, bevor der Neutralisationspunkt erreicht ist. Bei Anwendung von Reagenzpapieren kommt aber der störende Einfluss

dieser Salze nicht so sehr zum Ausdruck. Man thut am besten, wenn man die zu titrierende Base mit Indikator in Lösung versetzt, dann solange Säure ohne Anwendung von Reagenzpapier zugiebt, bis eben ein Übergang in sauer erfolgt. Dann tüpfelt man auf das Reagenzpapier, bis auf diesem deutlich saure Reaktion zu bemerken ist. Für die Bestimmung von Alkaloïden hat sich in letzter Zeit als besonders brauchbar Jodeosin in ätherischer Lösung eingeführt, desgleichen für die Bestimmung ganz geringer Mengen von Alkalien, für welche auch die übrigen Indikatoren der ersten Gruppen nicht ausreichen (vergl. Jodeosin, Seite 46). Alkaloïde.

Lösliche Karbonate und Bikarbonate lassen sich wie die freien Basen titrieren. Man kann ja sämtliche Indikatoren sehr wohl zur Bestimmung von Karbonaten verwenden, wenn man zu der Lösung der letzteren einen abgemessenen Überschuss an Normalsalz- oder -Schwefelsäure giebt, die frei gemachte Kohlensäure durch Erhitzen austreibt und dann mit Lauge zurücktitriert. Im Grossbetrieb, speziell der Sodaindustrie, würde aber dies Verfahren, zumal die Titrations meist von Nichtchemikern ausgeführt werden, zu weitläufig sein. Kohlen-
saure Salze.

Immerhin erfordert die direkte Titrierung von Karbonaten in der Kälte einige Übung, weil der Übergang aus alkalischer Reaktion in saure Reaktion nicht plötzlich sichtbar wird, sondern wegen der freien Kohlensäure ganz allmählich stattfindet.

Bei Wasseranalysen benutzt man die Indikatoren der ersten Gruppe häufig zur Bestimmung der Alkalinität, d. h. der Summe der an Kohlensäure gebundenen Alkalien, des Kalks und der Magnesia, sowie der eventuell vorhandenen freien Alkalien und Schwefelalkalien. Ausserdem sind diese Indikatoren geeignet zur Ermittlung der temporären Härte in Wässern, wenn man die Alkalinität derselben vor und nach dem Erhitzen bestimmt. Die Differenz zwischen der Gesamtalkalinität und der nach dem Erhitzen gefundenen entspricht dem Gehalt an Calcium- und Magnesiumbikarbonat, mithin der temporären Härte. Härtebe-
stimmung
in Wässern.

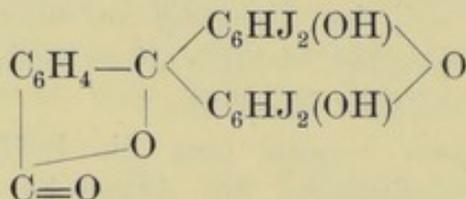
Methylviolett.

Unter der Bezeichnung Methylviolett kommen Produkte in den Handel, welche durch Oxydation von Dimethylanilin, häufig auch von einem Gemenge dieser Base mit Monomethylanilin, dargestellt

werden. In dem Farbstoff finden sich neben Hexamethylpararosanilin wohl hauptsächlich Pentamethyl- und Tetramethylrosanilin. War Monomethylanilin gegenwärtig, so sind noch niedrigere Methylierungsstufen vorhanden.

Methylviolett bildet grünglänzende amorphe Massen, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Durch einen Überschuss von Mineralsäure wird diese Lösung zunächst blau, dann grün und schliesslich braungelb gefärbt. Gegen Essigsäure ist Methylviolett ganz unempfindlich; man benutzt diese Eigenschaft, um Mineralsäuren neben Essigsäure nachzuweisen. Dieser Nachweis gelingt aber nur, wenn die Mineralsäure in grösserer Menge vorhanden ist; geringe Mengen derselben entziehen sich der Beobachtung.

Jodeosin. $C_{20}H_8J_4O_5$



Jodeosin ist ein Tetrajodfluoresceïn, welches auch unter den Namen Erythrosin, Pyrosin oder Dianthin in den Handel kommt. Es ist ein ziegelrotes Pulver, welches von verdünnten Alkalilösungen ohne merkliche Fluorescenz aufgenommen wird. Das käufliche Produkt enthält als Verunreinigung kleine Mengen fremder Stoffe, welche der alkalischen Lösung eine blauviolette Färbung verleihen; man reinigt das Handelsprodukt am besten durch Umkrystallisieren des Natronsalzes aus Alkohol und Abscheidung des Farbstoffs aus der Lösung des Natronsalzes durch Salzsäure.

Das reine Jodeosin ist wesentlich heller gefärbt als das käufliche Produkt. Es ist fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, leichter löslich in Aceton, Alkohol und wasserhaltigem Äther.

Übersättigte Lösungen kann man durch Ausschütteln von frisch gefälltem amorphen Farbstoff mit Äther erhalten. Beim Stehen der Lösung lagert sich der überschüssige Farbstoff in kleinen orange-gelben Krystallen von rhombischen Umrissen ab.

Eigenschaften des Indikators. Jodeosin wird mit Säuren orangefarben, mit Alkalien kirschrot. Bisher hat es nur wenig Verwendung in der Alkalimetrie gefunden. Wenn seine Benutzung in der gebräuchlichen Weise erfolgt, so verhält es sich allerdings wie ein schlechter Indikator. Fügt man zu einer Alkalilösung eine Spur Jodeosin und neutralisiert mit Salzsäure, so erfolgt der Übergang von rosa in orange sehr unscharf, und es ist ein entschiedener Überschuss von Säure notwendig, um das Ende der Reaktion deutlich anzuzeigen. Die Anwendung des Farbstoffs als Indikator wird erst möglich, wenn man die Titration in einem Schüttelgefäss in Gegenwart von Äther vornimmt¹⁾. Man kann dann den neutralen Punkt sehr scharf erkennen, da der geringste Überschuss von Säure die anwesende kleine Menge Jodeosin aus der wässrigen Lösung in die ätherische Schicht übergehen lässt; die wässrige Schicht erscheint dann nahezu farblos.

Anwendung des Indikators. Bei den gewöhnlichen titrimetrischen Bestimmungen liegt kein Grund vor, sich des Jodeosins in ätherischer Lösung als Indikator zu bedienen. Die Anwendung der direkt in Wasser übertragbaren Indikatoren ist im allgemeinen wesentlich bequemer.

Bei Titrationen mit $\frac{1}{100}$ Normallösungen lassen aber schon eine grosse Anzahl Indikatoren im Stich; mit Schärfe kann man dabei nur Kongorot und Lakmoïd benutzen. Bei Titrierungen mit $\frac{1}{1000}$ Lösungen wird aber auch die Anwendung dieser Indikatoren höchst unsicher. Mit einiger Genauigkeit kann man hier nur das Jodeosin in ätherischer Lösung verwenden.

In der Praxis werden Titrierungen mit $\frac{1}{1000}$ Normallösungen wohl selten vorkommen. Man hat sich aber derselben bedient²⁾, um die Angreifbarkeit verschiedener Glassorten durch Wasser zahlenmässig festzustellen und hierbei Jodeosin in ätherischer Lösung als allein mit Genauigkeit anwendbaren Indikator benutzt.

Darstellung der ätherischen Jodeosinlösung. Zur Herstellung der für diese Zwecke notwendigen ätherischen Jodeosinlösung bedarf man zunächst reinen Äthers. Der käufliche Äther ist gewöhnlich sauer und muss zuvor durch Schütteln mit verdünnter Lauge von der Säure befreit werden. Nach dem Schütteln mit Lauge entfernt man diese durch mehrfaches Schütteln mit Wasser. Der abgetrennte Äther wird über Wasser aufbewahrt, da er nur im wasserhaltigen Zustand zur Verwendung kommt. 2 mg des gereinigten

1) Förster und Mylius, Z. anal. Ch. **31**. 1892. 248.

2) Ebendasselbst.

und bei 100° getrockneten Jodeosins werden in 1000 ccm des wasserhaltigen Äthers gelöst.

Die Titration führt man in einem Stöpselfläschchen aus, indem man 50 bis 100 ccm der zu untersuchenden wässerigen Flüssigkeit entsprechend mit 10 bis 20 ccm der verdünnten ätherischen Jodeosinlösung schüttelt. Ist freies Alkali vorhanden, so erscheint nach dem Schütteln die unterste Schicht rosa gefärbt. Am besten giebt man einen abgemessenen Überschuss von $\frac{1}{1000}$ Normalsäure hinzu und titriert mit $\frac{1}{1000}$ Normallauge bis zur deutlichen Rotfärbung zurück. Diese deutliche Rotfärbung tritt aber erst nach Zugabe eines Überschusses von 0,2 ccm Lauge auf, die daher von der ganzen gebrauchten Alkalimenge abzuziehen sind.

Die Titration mit $\frac{1}{1000}$ Normallösungen gestattet noch mit einiger Sicherheit in 100 ccm die Bestimmung von Alkalimengen, welche 0,1 mg Na_2O äquivalent sind. Für noch kleinere Mengen gestaltet man die Methode zweckmässig zu einer kolorimetrischen um.

Kolorime-
trische
Alkalibe-
stimmung.

Dieses kolorimetrische Verfahren ist im Prinzip das folgende: Die zu prüfende Lösung wird mit einer bestimmten Menge einer ätherischen Jodeosinlösung geschüttelt, deren Jodeosingehalt gegenüber dem Alkali der zu untersuchenden Flüssigkeit im Überschuss ist; die rote Farbe der letzteren wird nunmehr mit einer alkalischen Jodeosinlösung verglichen, deren Jodeosinalkaligehalt bekannt ist. Eine solche Lösung stellt man am besten her, wenn man 0,01 g sorgfältig gereinigten und getrockneten Jodeosins mit 0,4 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge in Lösung bringt und auf 1 Liter verdünnt; von dieser Lösung wird zum Vergleich mit der zu prüfenden Flüssigkeit eine bestimmte Menge abgemessen und dieselbe soweit verdünnt, bis sie die gleiche Rötung zeigt, wie die zu untersuchende Lösung.

Alkaloïde.

Die ätherische Jodeosinlösung hat sich auch als geeignetester Indikator für die titrimetrische Bestimmung von Alkaloïden erwiesen; allerdings lassen sich für einige besonders stark basisch charakterisierte Alkaloïde auch andere Indikatoren der ersten Gruppe anwenden — Kongorot, Cochenille — jedoch übertrifft Jodeosin die anderen Indikatoren erheblich an Schärfe des Umschlags. Eine Ausnahme machen die China-Alkaloïde, welche in Äther sehr leicht, in Wasser schwer löslich sind. Für diese hat man Hämatoxylin als Indikator empfohlen.

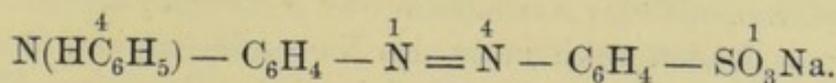
Das Verfahren, wie es z. B. unter Anwendung von Jodeosin für Extractum Strychni ausgearbeitet wurde und wie es für alle nicht

1) Pharm. Centralhalle 1892, 524.

flüchtigen Alkaloïde angewandt werden kann, ist das folgende: 1 g Extrakt wird mit 3 g Wasser angerieben, mit 10 g Ätzkalk versetzt und unter Vermeidung von Wärme so lange stehen gelassen, bis die Masse trocken pulverig geworden ist. Darauf wird sie mit säurefreiem Äther 3—4 Stunden extrahiert. Den Äther lässt man bis auf etwa 2 ccm verdunsten, dann giebt man 75 ccm $\frac{1}{100}$ Normal-schwefelsäure hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, bis aller Äther entfernt ist, giebt die Lösung in einen 100 ccm Kolben, füllt zur Marke auf und filtriert. 50 ccm des Filtrates werden dann mit $\frac{1}{100}$ Normallauge und ätherischer Jodeosinlösung bis zur Rötung der wässerigen Schicht titriert. Wie für Strychnin und Brucin eignet sich Jodeosin auch für die Titrierung der Solanaceen-Alkaloïde, des Aconitins, des Coniins, Nicotins, Morphins und Cytisins. Man beobachtet bei den einzelnen Bestimmungen, dass sich die nicht flüchtigen Alkaloïde mit grösserer Schärfe titrieren lassen als die flüchtigen (Coniin, Nicotin).

In anderer Weise hat man Alkaloïde zu bestimmen gesucht, indem man dieselben in einem Überschuss von Schwefelsäure löste und nun einerseits die freie Säure unter Anwendung eines gegen Säuren wenig empfindlichen Indikators titrierte, z. B. Methylorange, die Gesamtsäure aber (die freie und die an das Alkaloïd gebundene) mit einem gegen Säuren empfindlichen Indikator, z. B. Phenolphthaleïn. Die Differenz soll die an das Alkaloïd gebundene Schwefelsäure und daraus den Gehalt an Alkaloïden ergeben. Das Verfahren lässt jedoch an Genauigkeit manches zu wünschen übrig.

Tropäolin 00. $C_{18}H_{14}N_3SO_3Na$



Tropäolin 00 ist das Natriumsalz der Phenylamidoazobenzol-sulfosäure. Es findet sich im Handel unter dem Namen Orange IV, Diphenylorange, Diphenylaminorange, Säuregelb, Neugelb. Es entsteht durch Einwirkung von p. Diazobenzolsulfosäure auf eine saure alkoholische Lösung von Diphenylamin. Die Säure bildet graphit-artige, in Wasser schwierig mit rotvioletter Farbe lösliche Nadeln.

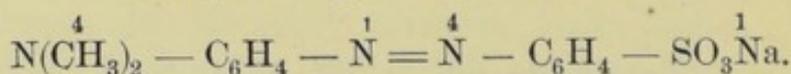
Darstellung des Indikators. Man löse 0,05 g des Farbstoffs in 100 ccm 50^{0/0}igen Alkohols oder man stelle eine kaltgesättigte alkoholische Lösung her. Beim Gebrauch füge man zu 50 ccm Wasser 2 ccm der wässerigen oder drei bis fünf Tropfen der alkoholischen Lösung.

Eigenschaften des Indikators. Tropäolin färbt sich mit wenig Mineralsäure gelbrot, mit mehr Säure rot, mit einer grösseren Menge derselben violett. Durch Alkali geht die rote bzw. violette Farbe wieder in gelb über.

Tropäolin ist früher als Indikator empfohlen worden. Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure vollzieht sich der Übergang in rot so allmählich, dass man nicht mit Bestimmtheit sagen kann, welcher Punkt als Neutralpunkt zu bezeichnen ist. Auch bei Benutzung von $\frac{1}{2}$ Normalsäure ist der Übergang nicht scharf, selbst wenn man, wie dies bei Methylorange empfohlen wird, Vergleichslösungen zu Hilfe zieht. Etwas schärfer wird der Umschlag in Gegenwart von viel Chlorammonium; dasselbe schwächt die gelbe Farbe ganz bedeutend, so dass der Übergang in rot oder gelbrot deutlicher hervortritt.

Tropäolin ist als Indikator für Titrationsen nicht zu gebrauchen. Dagegen wird es zum Nachweis von freien Mineralsäuren in Essigsäure empfohlen. Da der Indikator aber gegen Essigsäure nicht ganz unempfindlich ist, so ist dieser Nachweis nicht von wünschenswerter Schärfe.

Methylorange. $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$



Methylorange ist das Natriumsalz der p. Dimethylamidoazobenzolsulfosäure; es kommt noch unter den Namen Helianthin, Orange III, Tropäolin D, Poirriers Orange III, Dimethylanilinorange, Mandarinorange, Goldorange in den Handel. Als Indikator wird es auch mit „Lunges Indikator“ bezeichnet.

Die Monosulfosäure entsteht durch Einwirkung von p. Diazobenzolsulfosäure auf Dimethylanilin und bildet goldgelbe meist gut kristallisierende Salze. Letztere finden zwar technische Verwendung, jedoch steht ihre grosse Empfindlichkeit gegen stärkere Säuren ihrer

Brauchbarkeit in der Färberei im Wege. Auf Wolle und Seide erzeugen sie ein schönes Orange.

Methylorange löst sich in Wasser leicht mit orangeroter Farbe.

Darstellung des Indikators. Man löst 0,05 g des Farbstoffs in 100 ccm Wasser.

Eigenschaften des Indikators. Auf Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich der Farbstoff in roten Flocken aus; in stärkerer Verdünnung erteilt er der Flüssigkeit, ohne auszufallen, eine rote Farbe. Mit Alkalien wird der Indikator gelb. Der Umschlag ist um so deutlicher, je weniger stark man die zu titrierende Flüssigkeit färbt, da die orangerote Farbe des Indikators die rote bzw. gelbe Färbung in saurer bzw. alkalischer Flüssigkeit stört. Am besten wendet man nur soviel von dem Indikator an, dass in neutraler und alkalischer Lösung die Farbe rein gelb, in saurer rosa und nicht orangefarben erscheint. Haben wir nur eine geringe Menge einer alkalischen Flüssigkeit — etwa 10 ccm — zu titrieren, so ist der Farbenwechsel des Indikators plötzlich und scharf, selbst wenn wir $\frac{1}{10}$ Normal-Lösungen anwenden. Bei stärkerer Verdünnung, überhaupt bei Gegenwart von viel Wasser, verliert er aber an Schärfe; die gelbe Farbe geht zunächst, wenn man mit Säure titriert, bei dem Neutralisationspunkt in orangefarben über, bei weiterem Säurezusatz wird sie, schwachrot, schliesslich karmoisinrot. Als Neutralpunkt hat man dann nicht den Übergang in ausgesprochen rot anzunehmen, sondern den Punkt, bei welchem die vorher schwach gelb gefärbte Flüssigkeit eben einen Stich in orangerot zeigt. Mit einiger Übung ist dieser Punkt scharf zu treffen; man erkennt ihn sicher, wenn man zum Vergleich ein der zu titrierenden Flüssigkeit entsprechendes Quantum destillierten Wassers mit dem Indikator ebenso stark färbt als erstere und den Punkt als Neutralisationspunkt annimmt, bei welchem eben ein Unterschied zwischen der Vergleichsflüssigkeit und der zu titrierenden Lösung bemerkbar wird.

Empfindlichkeit von Methylorange.

Wendet man als Titrierflüssigkeiten $\frac{1}{1}$ Normalsäuren- oder laugen an, so ist auch bei Gegenwart grösserer Wassermengen (100 ccm) der Umschlag von genügender Schärfe.

Titriert man eine Säure mit Alkali, so ist der Neutralisationspunkt — der Umschlag aus rot in gelb — schärfer zu sehen, als wenn man Alkali mit Säure titriert.

Titerstellung mit Methylorange.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass der Neutralisationspunkt, wenn wir Säure und Alkali titrieren, nicht genau übereinstimmt mit dem Neutralisationspunkt, den wir beobachten, wenn wir Alkali mit Säure titrieren. Es ist dies besonders für Ein-

stellung von Normallösungen, für welche Methylorange mit grosser Vorliebe angewandt wird, von grosser Wichtigkeit (vergl. Seite 15).

Der Umstand, dass man mit Methylorange häufig eine Flüssigkeit zu stark färbt, hat die Ansichten über die Empfindlichkeit des Indikators sehr geteilt. Von verschiedenen Seiten wurde schon die Frage aufgeworfen, ob Methylorange z. B. mit Lakmus bezüglich seiner Empfindlichkeit auf einer Stufe stehe. Die Frage ist für die Sodaindustrie von Wichtigkeit, weil für Titrierungen von Sodalösungen Methylorange, seiner geringen Empfindlichkeit gegen Kohlensäure halber, entschiedene Vorzüge gegenüber dem kohlensäureempfindlichen Lakmus bietet.

Nun ist aber die Schärfe des Farbumschlags, überhaupt die Empfindlichkeit der einzelnen Indikatoren ganz relativ zu nehmen, da sie von der Verdünnung der zu titrierenden Flüssigkeit sehr stark abhängig ist. Achten wir darauf, dass die mit Methylorange gefärbte Sodalösung nicht orangefarben sondern gelb gefärbt ist und nicht zu sehr verdünnt ist, dann werden wir unbedingt Methylorange der Lakmustinktur vorziehen, zumal wenn die Titrierungen in der Kälte ausgeführt werden.

Die Grenze der Empfindlichkeit für Methylorange ist für Titrationen mit $1/100$ Normalschwefel- oder -salzsäure bzw. $1/100$ Normalkali- oder -natronlauge erreicht. Bei Anwendung von $1/100$ Normallösungen wird der Umschlag so unsicher, dass man besser von der Verwendung von Methylorange absieht.

Die Schärfe des Farbumschlags ist ferner abhängig von der Reinheit des Indikators. Im Handel kommen häufig Sorten von Methylorange vor, welche als Indikatoren kaum zu brauchen sind.

Einfluss
neutraler
Salze.

Grössere Mengen von Ammonsalzen und schwefelsauren Salzen der fixen Alkalien schwächen die Färbekraft von Methylorange, so dass die Empfindlichkeit des Indikators in Gegenwart dieser Salze leidet. Durch Calcium- und Baryumsalze wird die gelbe Farbe des Indikators in schwach orangefarben geändert, ohne dass jedoch die Empfindlichkeit vermindert wird.

Freie schweflige Säure ¹⁾ und Schwefelwasserstoff greifen den Indikator nicht an; dagegen sind schwefligsaure Salze nachteilig. Sal-

1) Man kann den Indikator tagelang mit einer Lösung von freier schwefliger Säure in Berührung lassen, ohne dass seine Färbekraft oder seine Empfindlichkeit leidet. Dagegen habe ich bei der Titrierung von technischem saurem schwefligsaurem Natron mit Salzsäure und Methylorange zur Bestimmung des Gehalts an neutralem Sulfit stets beobachtet, dass sich Methylorange entfärbt, sobald schweflige Säure frei wird. Ich kann hierfür keine Erklärung geben.

petersäure ist in der Kälte ohne Einfluss, jedoch entfärbt salpetrige Säure den Indikator. Will man salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure bestimmen, so giebt man am besten in der Nähe des Neutralisationspunktes eine neue Menge Methylorange hinzu.

Die Empfindlichkeit von Methylorange leidet nicht an und für sich, wenn man in heisser Lösung titriert. Erst in Gegenwart von Neutralsalzen (Na_2SO_4 , NaCl , K_2SO_4 , KCl), deren Bildung allerdings häufig durch den Titrierprozess gerade bedingt wird, lässt sich der Neutralisationspunkt weniger scharf erkennen. Man verzichtet daher besser auf die Anwendung des Methylorange in heissen Lösungen.

Bei künstlicher Beleuchtung ist der Farbenumschlag des Indikators ganz gut zu beobachten.

Anwendung des Indikators (vergl. Seite 41—43). Methylorange eignet sich zur Titrierung von starken Säuren (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), ferner von Phosphorsäure und schwefliger Säure.

Zur Titrierung von Salzsäure und Schwefelsäure ist zu bemerken, dass der Übergang von rot nach gelb bei der letzteren nicht ganz so scharf ist wie bei der Salzsäure. Wahrscheinlich wirkt hier, obwohl die beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure gleichwertig sind, die Bildung des sauren Sulfates störend. Bezüglich der Bestimmung der Mineralsäuren neben schwächeren Säuren vergl. Seite 42.

Der Indikator ist speziell zu empfehlen zur Bestimmung von starken und schwächeren Basen (KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_3 und der organischen Aminbasen). Man giebt hier am besten zu der zu titrierenden Base einen Überschuss an Normalmineralsäure und misst diesen mit Normalalkali zurück. Für schwächere Basen, Pyridin, Anilin, Toluidin lässt sich Methylorange in Lösung nur dann anwenden, wenn die Basen in ganz geringen Mengen zu titrieren sind. Für grössere Mengen wendet man zur Erkennung des Neutralisationspunktes Methylorangepapier an (s. d. und Seite 42).

In Salzen, in welchen eine schwache Säure mit einer starken Base verbunden ist, kann Methylorange direkt zur Bestimmung des basischen Bestandteils verwandt werden (Alkalisalze der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs, der arsenigen Säure, Borsäure, Kieselsäure, Seite 42 und 43).

In Lösungen mineralaurer Magnesium-, Zink- und Thonerde-Salze benutzt man Methylorange, um den Gehalt an etwa vorhandener freier Mineralsäure annähernd genau zu bestimmen. Hierbei erfolgt der Umschlag aus rot nicht in rein gelb sondern in orangerot; der Neutralpunkt ist aber bei Magnesiumsalzen leicht zu erkennen, wenn

wir erwärmen. Ist die Flüssigkeit neutral, so schlägt die Farbe nach rein gelb um. Bei Zink- und Thonerdesalzen bleibt die Farbe allerdings bei orange bestehen (s. Phenolphthaleïn Seite 101).

Methyl-
orange und
Lakmus.

Für die Kontrolle der Sodalaugen, welche häufig von Nichtchemikern ausgeübt wird, wendet man Methylorange oft neben Lakmuspapier an. Die zu titrierende Sodalösung wird so lange mit Säure versetzt, bis vorübergehende Rötung auftritt, alsdann giebt man langsamer Säure hinzu, und schliesslich probiert man, wenn der Endpunkt nahezu erreicht ist, mit Lakmuspapier aus. Die erste deutliche, aber an der Luft wieder verschwindende, Rötung gilt als Endreaktion.

Soda.

Um in der Rohsoda den Gehalt an „nutzbarem Natron“ zu bestimmen, leitet man zur Ausfällung der Thonerde in die klare Lösung der Soda etwa eine Stunde lang Kohlensäure ein, dampft auf die Hälfte des Flüssigkeitsvolumens ein, filtriert und titriert das Filtrat mit Hilfe von Methylorange bis zur Rotfärbung.

Enthalten die Sodalaugen schwefligsaure Salze, so oxydiert man die letzteren mit Wasserstoffsuperoxyd und bestimmt nach dem Verjagen des Oxydationsmittels die Alkalinität der Lösung. Zunächst wird eine ausreichende Menge Wasserstoffsuperoxyd in einem Becherglas mit ganz verdünnter Lauge unter Anwendung von Methylorange neutralisiert. Dann fügt man die zu prüfende Alkalisulfit enthaltende Lösung hinzu, erhitzt sofort vorsichtig zum Kochen, kühlt ab und titriert nach Zusatz einer neuen Menge von Methylorange mit Salzsäure. Bei diesen Titrierungen wirkt die sich entwickelnde Kohlensäure immer störend, insofern als sie selbst Methylorange rötet und eine für die Schärfe der Bestimmung unliebsame orangerote Übergangsfarbe erzeugt. Der Farbenwechsel wird erst sicher erkennbar, wenn man die Kohlensäure durch Erhitzen austreibt. Da aber in der Technik das Erhitzen der Lösung und das Abkühlen derselben bei den Massentitrationen zu weit führen würde, so gewöhnt man das Auge am besten an die für die Titration massgebende Nuance der Übergangsfarbe.

Methyl-
orange und
Phenolphthaleïn.

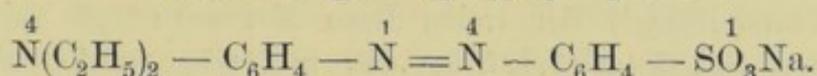
Methylorange bietet den Vorzug, dass es bequem mit einigen anderen Indikatoren z. B. Phenolphthaleïn oder Rosolsäure in derselben Lösung angewandt werden kann. In sauren Phosphatlösungen titriert man mittelst Methylorange zunächst die freie Säure, dann giebt man zu derselben Lösung Phenolphthaleïn und titriert weiter bis zum Auftreten der roten Farbe.

Desgleichen lässt sich Methylorange neben Phenolphthaleïn in derselben Lösung anwenden, wenn der Natrongehalt in einer Lösung

von Natriumaluminat bestimmt werden soll. Man titriert zunächst mit Säure und Phenolphthaleïn bis zum Schwinden der roten Farbe, darauf versetzt man nach Zusatz von Methylorange so lange weiter mit Säure, bis die Lösung rot wird. Aus der ersten Titrierung lässt sich der Gehalt an freiem Alkali berechnen, aus der zweiten die Menge des an die Thonerde gebundenen Alkalis.

In Seifen kann man den Salz- und Sodagehalt bestimmen, indem man zunächst mit Methylorange bis zur Rötung titriert, dann zu derselben Lösung chromsaures Kali giebt, und nunmehr mit Silberlösung nach Mohr den Salzgehalt ermittelt.

Äthylorange. $C_{16}H_{18}N_3SO_3Na$

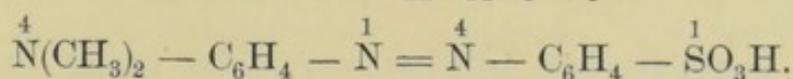


Der Farbstoff ist die dem Methylorange entsprechende Äthylverbindung und wird auch in analoger Weise aus p. Diazobenzolsulfosäure und Diäthylanilin gewonnen.

Darstellung des Indikators. Man löse 0,05 g des Farbstoffs in 100 ccm Wasser.

Bezüglich der Eigenschaften des Indikators gilt dasselbe, was bei Methylorange erwähnt wurde; nur ist die gelbrote Farbe einer neutralen Äthylorangefärbung etwas intensiver als die der Methylverbindung, infolge dessen auch die störende Zwischenfarbe beim Übergang aus saurer Lösung in alkalische Lösung stärker ausgeprägt. Beim Titrieren in stark verdünnten Lösungen ist daher Äthylorange weniger empfindlich als Methylorange.

Helianthin. $C_{14}H_{14}N_3SO_3H$

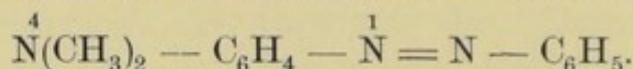


Helianthin ist die freie Säure des Methylorange. Sie bildet violett schimmernde, in Wasser und Alkohol schwerlösliche Nadeln.

Darstellung des Indikators. Man versetze 0,2 g der Säure mit 50 ccm heissen Wassers und gebe gerade so viel Natronlauge hinzu, als zur Lösung nötig ist.

Im übrigen muss auf Methylorange verwiesen werden. Die der Äthylverbindung entsprechende freie Säure verhält sich als Indikator ganz ebenso wie Äthylorange.

Dimethylamidozaobenzol. $C_{14}H_{15}N_3$



Das Dimethylamidoazobenzol ist die dem Methylorange und dem Helianthin zu Grunde liegende freie Base.

Zur Darstellung¹⁾ der freien Base löst man 9,3 Teile Anilin in 30 Teilen Salzsäure (1,125 sp. G.) und trägt in die mit Wasser verdünnte und gut abgekühlte Flüssigkeit unter Umrühren eine Lösung von 7 Teilen Natriumnitrit. Die so erhaltene Flüssigkeit giesst man nach kurzer Zeit in eine Lösung von 12 Teilen Dimethylanilin in 15 Teilen Salzsäure (1,125 sp. G.), lässt ein wenig stehen und fügt dann soviel essigsäures Natron hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich nach Essigsäure riecht. Die sich abscheidenden Krystalle werden durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in reinem Zustand erhalten.

Darstellung des Indikators. Man löse 0,05 g in 100 ccm 96^o/_o igen Alkohols.

Eigenschaften. Die alkoholische Lösung des Indikators ist hellgelb gefärbt und hat vor Methylorange, Äthylorange und Helianthin den Vorzug, dass sie keine störende Nuance nach orangefarben zeigt und daher den Übergang in rot, auch wenn man etwas mehr von dem Indikator angewandt hat, deutlicher erkennen lässt²⁾. Im übrigen entspricht der Indikator der Monosulfosäure bzw. deren Salzen. Die Empfindlichkeit leidet ebenfalls in Gegenwart schwefelsaurer Alkalien und von Ammoniumsalzen, und zwar mehr als bei Methylorange.

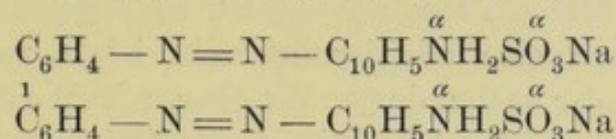
¹⁾ Die Darstellungsweise ist etwas ausführlicher gegeben, weil die im Handel vorkommende freie Base sehr teuer ist.

²⁾ Der Indikator ist von Lunge (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18. 3290) als nicht ebenso empfindlich wie Methylorange bezeichnet worden.

Die vollständige Übereinstimmung der Base als Indikator mit letzterem beweist, dass nicht die Sulfosäure die Trägerin der Eigenschaften des Indikators ist sondern das basische Molekül.

Bezüglich der Anwendung des Indikators wird auf Methylorange verwiesen.

Kongorot. $C_{32}H_{22}N_6(SO_3Na)_2$.



Kongorot entsteht durch Einwirkung des durch Behandlung von Benzidin mit salpetriger Säure erhaltenen Tetrazodiphenyls auf zwei Moleküle α -Naphthionsäure. Der auf Zusatz von Säure sich auscheidende Farbstoff besitzt eine blaue Farbe, ist in Wasser schwer löslich, leichter löslich in Alkohol. Die Salze des Kongorots sind schön scharlachrot gefärbt und haben die Eigenschaft, sich auf ungebeizter Pflanzenfaser zu fixieren, wodurch sie eine gewisse technische Bedeutung erlangt haben. Leider wird aber die rot gefärbte Pflanzenfaser schon durch schwache Säuren violettblau. Der blaue Farbstoff ist äusserst empfindlich gegen Basen; anhaltendes Kochen mit Brunnenwasser genügt, um blau gefärbte Baumwolle zu röten.

Darstellung des Indikators. Man löse 0,5 g des Farbstoffs in 90 Teilen Wasser und gebe 10 Teile 96 %igen Alkohols hinzu. Der Zusatz von Alkohol hat den Zweck, das Ausfallen des blauen Farbstoffes zu vermindern, wenn man den roten Farbstoff in eine saure Lösung bringt. Es scheidet sich dann der erstere nur in geringem Masse aus und geht beim Neutralisieren mit Alkali leicht wieder in Lösung. Durch Zugabe einer grösseren Menge Alkohols wird allerdings die Ausscheidung des Kongorots aus saurer Lösung ganz vermieden; jedoch schwächt ein stärkerer Gehalt an Alkohol die Färbekraft des Indikators ganz bedeutend.

Eigenschaften des Indikators. Die neutrale Lösung des Farbstoffs ist rot gefärbt. Versetzt man die Lösung des Kongorots mit überschüssiger Mineralsäure, so scheidet sich der Farbstoff in blauen Flocken ab. In stärkerer Verdünnung färbt sich die Flüssigkeit ohne Abscheidung des Farbstoffes auf Zusatz von Mineralsäuren rein blau, auf Zusatz von schwächeren Säuren violett.

Beim Neutralisieren einer Mineralsäure mit Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak geht die blaue Farbe in ein brennendes Rot über. Der Übergang ist nicht plötzlich, sondern vollzieht sich allmählich von blau nach violett und schliesslich rot; jedoch ist der Umschlag in brennend rot so charakteristisch, dass man selbst bei Titrierungen mit stark verdünnten Laugen über den Neutralisationspunkt nicht im Zweifel sein kann. Selbstverständlich ist auch hier der Schärfe des Umschlages durch zu weit gehende Verdünnungen eine Grenze gesetzt, wie dies bereits im allgemeinen Teil erörtert wurde.

Der blaue Farbstoff, welcher sich aus der Lösung des Indikators auf Zusatz von Mineralsäure ausscheidet, ist übrigens nicht die freie Sulfosäure sondern eine additionelle, sehr leicht zerlegbare Säureverbindung, aus der schon durch Waschen mit Wasser die Mineralsäure abgespalten wird. Die freie Farbstoffsäure ist rotbraun und in Wasser löslich. Sammelt man den blauen Farbstoff auf dem Filter und wäscht anhaltend mit destilliertem Wasser aus, so färbt sich nach einiger Zeit das Filtrat schwach rosa, während der Niederschlag allmählich von tiefblau in braunrot übergeht. Von nun an löst sich derselbe bei weiterem Auswaschen mit rotbrauner Farbe vollständig auf.

Diese Thatsache erklärt den Charakter des Kongorots als schwach basischen Indikator trotz der beiden Sulfogruppen. Wie bei Methylorange, so haben auch hier die letzteren mit den Eigenschaften des Kongorots als Indikator direkt nichts zu thun, sondern lediglich die Amidogruppen, welche mit Säuren additionelle Verbindungen bilden, die durch Basen und sogar schon durch Wasser leicht zerlegt werden, und so die grosse Empfindlichkeit gegen Basen bedingen. Wären die Sulfogruppen die Trägerinnen der Eigenschaften des Indikators, so wäre die Stellung des Kongorot in der ersten Gruppe schwer verständlich.

Der Indikator hat mehrfach eine sehr abfällige Kritik gefunden, die namentlich im Vergleich mit Methylorange ungünstig ausgefallen ist.

Empfindlichkeit von Kongorot.

Einfluss der Neutralsalze.

Allerdings besitzt Kongorot als Indikator Nachteile, welche seine Anwendbarkeit etwas einschränken. Vor allem leidet die Empfindlichkeit, wenn die zu titrierende Lösung eine grössere Menge von Neutralsalzen der Alkalien, des Ammoniaks, des Kalkes, der Magnesia und des Baryts enthält. Die sonst blaue Farbe in saurer Lösung wird durch diese Salze schmutzig violett, und der Übergang in rot ist nicht so scharf wie in salzfreien Lösungen. Ferner lässt sich Kongorot in heissen Lösungen nicht verwenden.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass man mit Schärfe nur saure Lösungen titrieren kann, da der Übergang aus rot in blau nicht so scharf ist als umgekehrt. Man ist daher genötigt, bei der Titrierung alkalischer Lösungen einen Überschuss an Säure zuzugeben und diesen mit Alkali zurückzumessen.

Der Indikator ist nicht anwendbar in Gegenwart freier salpetriger Säure, dagegen sind schweflige Säure und Schwefelwasserstoff ohne störenden Einfluss.

Anwendung des Indikators. Trotz dieser nicht zu verkennenden Nachteile hat sich Kongorot in fast allen Laboratorien eingeführt. Es ist speziell für die Bestimmung von Mineralsäuren zu empfehlen und eignet sich ganz besonders zur Einstellung und Kontrolle von Normallösungen, namentlich von verdünnteren Normallösungen ($1/10$), für welche Methylorange weniger zu gebrauchen ist.

Säuren.

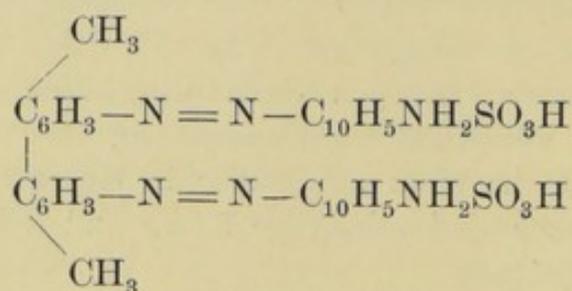
Von Basen lassen sich sehr scharf die fixen Alkalien und alkalischen Erden titrieren, ferner Ammoniak und die organischen Aminbasen; man giebt einen Überschuss an Normalsäure hinzu und misst denselben mit Normalalkali zurück. — Pyridin, Anilin und Toluidin geben zwar mit dem Indikator in Lösung keine scharfen Resultate, weil die bei der Neutralisation der genannten Basen entstehenden Salze schwach sauer auf den Indikator reagieren. Ziemlich scharf lässt sich aber unter Anwendung von Kongorotpapier titrieren. Als Neutralpunkt ist derjenige Punkt anzunehmen, bei welchem ein auf das Papier gebrachter Tropfen einen deutlich blauschwarzen Rand hervorruft, der nach kurzer Zeit wieder schwindet. Man giebt am besten gleich zu Anfang den Indikator in Lösung zu der zu titrierenden Flüssigkeit und lässt dann so lange Säure hinzufließen, bis die intensiv rote Farbe in ein schmutzig braunrot übergegangen ist. Alsdann titriert man unter Tüpfeln so weit, bis der blauschwarze Rand auf dem Papier zum Vorschein kommt.

Basen.

Kongorot ist abgesehen von Jodeosin auch der geeigneteste Indikator zur Titrierung von Alkaloiden (s. Jodeosin).

Für die Titrierung schwächerer Säuren ist Kongorot entsprechend den Eigenschaften der Indikatoren der ersten Gruppe ungeeignet (vergl. Seite 41 und 42).

Benzopurpurin B. $C_{34}H_{26}N_6(SO_3H)_2$



Der Farbstoff entsteht analog dem Kongorot aus Tetrazoditolyll und β -Naphtylamin- β -Sulfosäure; Tetrazoditolyll ist ein Reaktionsprodukt von salpetriger Säure auf *o*-Toluidin. — Benzopurpurin lässt sich, wie es im Handel vorkommt, ohne weiteres nicht als Indikator verwenden. Man löst den Farbstoff am besten in Wasser, fällt ihn mit Salzsäure aus und saugt den Niederschlag ab, ohne ihn jedoch mit Salzsäure auszuwaschen. Der Farbstoff wird auf dem Wasserbade getrocknet.

0,5 g des so gewonnenen Benzopurpurins werden in Wasser suspendirt und mit so viel Natronlauge versetzt, bis es sich mit violetter Farbe gelöst hat.

Benzopurpurin hat grosse Ähnlichkeit mit Kongorot. Durch Säuren wird es violett, durch Alkalien rot gefärbt. Als Indikator in Lösung wird es aber von Kongorot an Schärfe des Umschlags entschieden übertroffen. Da es überdies alle Nachteile besitzt, welche Kongorot hat, so dürfte es wohl selten praktisch in Anwendung kommen.

Als vorzügliches Reagenz auf Ammoniak wird Benzopurpurinpapier empfohlen; schon die geringste Spur von Ammoniak in der Luft verwandelt die blauviolette Farbe des mit dem Indikator getränkten Papiers beim Trocknen rot.

Benzopurpurin ist auch zur Titrierung von Ammoniak neben Pyridin empfohlen worden, bietet aber gegenüber Kongorot in dieser Beziehung keinen Vorteil.

Cochénille.

Das unter dem Namen „Cochénille“ geschätzte Farbmateriale wird aus den getrockneten Weibchen der Schildlaus *Coccus cacti coccinellifera*, welche auf verschiedenen Kaktusarten lebt, gewonnen.

Die Insekten werden meist in Plantagen gezüchtet und geben dann einen wertvolleren Farbstoff als die auf den in Wald und Feld frei vorkommenden Pflanzen lebenden Schildläuse. Auch die Art der Behandlung der eingesammelten Insekten ist von grösstem Einfluss auf den Wert derselben. Die beste Qualität erhält man, wenn man die gesammelten Insekten dem direkten Sonnenlicht aussetzt, wodurch sie bald getötet werden und den geschätzten silbergrauen Glanz erhalten. Die erste Brut, bei der bloss trüchtige Weibchen genommen werden, ist die beste; bei der zweiten und dritten Einsammlung kommen viele junge Insekten zur Auswahl, die an Qualität den trüchtigen Weibchen nachstehen. Die getrockneten Insekten sind im Inneren blutrot und geben beim Zerreiben ein bräunlich rotes Pulver.

Ihre färbende Eigenschaft verdankt die Cochenille einem eigentümlichen Glykosid, der Karminsäure $C_{17}H_{16}O_{10}$. Man erhält diese, indem man den Cochenilleauszug mit Bleizucker fällt und den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Karminsäure bildet ein braunrotes amorphes Pulver oder aus Alkohol umkrystallisiert braunrote Krystalle, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Sie ist eine zweibasische Säure, welche mit Alkalien leicht lösliche, mit Erdalkalien und Schwermetallen unlösliche violett gefärbte Salze bildet.

Die Cochenille wird in der Färberei zur Erzeugung scharlachroter Töne benutzt; jedoch hat ihre Verwendung seit Entdeckung der roten Azofarbstoffe bedeutend abgenommen.

Darstellung des Indikators. Man stellt den Indikator am besten dar, indem man 3 g Cochenille, ohne sie zu zerkleinern mit 250 ccm 25 % igen Alkohols in der Kälte auszieht. Der Farbstoff löst sich klar und kann ohne weiteres abgegossen werden. Mit Wasser allein auszuziehen empfiehlt sich nicht, weil ein wässriger Auszug zu leicht der Fäulnis unterworfen ist; desgleichen ist stärkerer Alkohol zur Extraktion nicht zu empfehlen, weil letzterer aus den Schildläusen zu viel fettige Substanzen aufnimmt.

Die Cochenilletinktur kann man auch aus der Karminsäure des Handels herstellen, indem man dieselbe (1 Teil mit 100 ccm 25 % igen Alkohols) extrahiert. Es muss bemerkt werden, dass im Handel häufig Produkte vorkommen, welche stark verunreinigt sind und sich nur unvollkommen in Wasser oder Alkohol lösen.

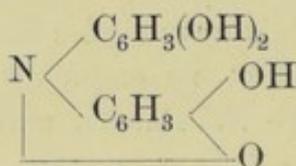
Eigenschaften des Indikators. Cochenilletinktur färbt sich mit Alkali violett, mit Säuren gelbrot. Der Farbenübergang ist ziemlich scharf; jedoch kommt er wegen des nicht stark ausgesprochenen Kontrastes der Farbennuancen nicht so lebhaft zum Ausdruck, wie man dies bei einem idealen Indikator verlangt. Deutlicher wird der Farbenunterschied bei künstlicher Beleuchtung, besonders bei Natrium-

licht, weil die gelbrote Farbe durch letzteres sehr geschwächt, die violette aber verstärkt erscheint. Die Tinktur ist in alkalischer Lösung empfindlich gegen atmosphärischen Sauerstoff. Versetzt man sie mit Alkali und breitet die Flüssigkeit auf einem flachen Teller aus, so wird sie in kurzer Zeit missfarbig und dann gänzlich entfärbt. In saurer Lösung ist die Karminsäure beständiger, wird jedoch durch nascierenden Wasserstoff entfärbt; beim Stehen an der Luft kehrt die ursprüngliche Farbe wieder.

Anwendung des Indikators. Für die Anwendung des Indikators gilt das, was auf Seite 41—43 allgemein für die Indikatoren der ersten Gruppe erwähnt wurde. Der Umstand aber, dass man jetzt mehrere Indikatoren kennt, welche sämtliche Vorzüge der Cochenille besitzen, ohne deren Nachteile zu zeigen, die auch einfacher darzustellen sind, hat die Anwendung derselben stark zurückgedrängt. Man benutzt Cochenille des öfteren zum Nachweise kohlenaurer Salze in Mineralien oder Gesteinsarten (Thon). Da der Indikator auf kohlenauren Kalk lösend wirkt, so färbt er sich in Gegenwart des letzteren karminrot.

Lakmoïd oder Resorcinblau. $C_{12}H_9O_3N$.

Die Konstitution dieses Farbstoffes ist noch nicht genau ermittelt; vielleicht ist derselben das Schema



zu Grunde zu legen.

Darstellung
des
Lakmoïds.

Die im Handel vorkommenden Sorten Lakmoïd sind je nach ihrer Darstellungsweise sehr verschiedenwertig. Ein gutes Lakmoïd erhält man nach folgendem Verfahren: Man bringt in einen Siedekolben 100 g Resorcin, 5 g salpetrigsaurer Natron und 5 ccm Wasser und erhitzt das ganze in einem Ölbade allmählich auf 110° . Die Masse, welche sich zu Anfang gelb gefärbt hat, wird inzwischen bedeutend dunkler; es tritt, sobald die Temperatur von 110° erreicht ist, eine lebhaftere Reaktion ein, so dass man gut thut, die Flamme zu entfernen. Die Farbe des Kolbeninhalts geht rasch in himbeer-

rot über, und die Einwirkung wird nun eine ruhigere. Man erhitzt jetzt wieder unter Einhaltung einer obersten Temperaturgrenze von 115—120°. Sehr bald tritt lebhaft Ammoniakentwicklung ein, die Schmelze erscheint vorübergehend rotviolett, blauviolett und endlich blau gefärbt. Einige abgenommene Proben zeigen nun keine Veränderung der Farbe mehr, wie auch die Ammoniakentwicklung jetzt ihr Ende erreicht hat. Man verdünnt dann mit etwas Wasser und versetzt die tiefblaue alkalische Lösung mit Salzsäure, bis die blaue Farbe in rot übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen. Bei 100° getrocknet bildet der Farbstoff rotbraune glänzende amorphe Körner, welche sich leicht zerreiben lassen.

Nach einem anderen Verfahren wird Lakmoïd aus Resorcin und salpetrigsäurem Natron ohne Zusatz von Wasser hergestellt, indem man die Temperatur nicht über 110° steigen lässt; das Reaktionsgemisch wird in Wasser gelöst, und das überschüssige Resorcin mit Äther ausgeschüttelt.

Lakmoïd löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton und Phenol, weniger leicht in Äther; unlöslich ist es in Chloroform, Petroläther und Benzol. Im Wasser löst es sich um so leichter, je reiner der eigentliche Lakmoïdfarbstoff ist.

Zur Beurteilung der Güte¹⁾ von käuflichem Lakmoïd dient der Grad seiner Löslichkeit in kochendem Wasser; wird wenig oder gar kein blauer Farbstoff gelöst, so kann man von der Verwendung des Präparates absehen. Wird kochendes Wasser durch das Lakmoïd dagegen intensiv und schön blau gefärbt, so ist dasselbe brauchbar. In diesem Falle zeigt die alkoholische Lösung des Farbstoffes eine nicht unschön blaue, ins violette spielende Farbe, während die weniger guten Qualitäten des Lakmoïds sich in Alkohol mit bräunlich violetter Farbe lösen.

Um aus den käuflichen Präparaten den rein blauen, in saurer Lösung gelblich-rosenroten Farbstoff zu gewinnen, zieht man dieselben in möglichst fein zerriebenem Zustand mit kochendem Wasser aus, ohne jedoch vollständig zu erschöpfen, um die Lösung des roten fluoreszierenden Farbstoffes zu vermeiden, mit welchem das Lakmoïd des Handels meist verunreinigt ist. Aus der erkalteten und filtrierten blauen Lösung fällt man den Farbstoff durch schwaches Ansäuern, sammelt ihn nach mehreren Stunden auf dem Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Dann trocknet man ihn bei nicht zu hoher

Reinigung
des
Lakmoïds.

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 1890, 163.

Temperatur oder löst ihn auf dem Filter in Alkohol und verdunstet den letzteren auf dem Wasserbade.

Die Ausbeute an so gereinigtem Lakmoïd beträgt etwa 40 % bei guten Handelsprodukten.

Ein sehr reines Lakmoïd erhält man auch, wenn man ein gutes Handelspräparat mit 96 %igem Alkohol in der Wärme digeriert, die Lösung abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet.

Darstellung des Indikators. 8 g sehr fein zerriebenen rohen Lakmoïds, welches, wie oben angegeben, auf seine Brauchbarkeit geprüft wurde, werden mit 100 ccm 20 %igen Alkohols etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung von dem Rückstande, der im wesentlichen aus dem oben genannten roten Farbstoff besteht, abfiltriert und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt. Ein geringer Teil des fluoreszierenden und schwerlöslichen roten Farbstoffs bleibt hierbei in Lösung, wodurch die durch Alkalien blau gefärbte Lakmoïdlösung einen Stich ins violette erhält, der sich mit steigender Alkalinität verliert. Um diese violette Farbe, welche speziell bei der Titration mit verdünnten Normallösungen stört, zu verdecken, hat man für die Lakmoïdlösung einen Zusatz von β -Naphtholgrün empfohlen. Durch die grüne Farbe wird der violette Ton aufgehoben, so dass beim Übergang aus sauer in alkalisch die rein blaue Farbe zum Vorschein kommt. Man bestimmt zu diesem Zweck durch Eindampfen einer abgemessenen Menge des Indikators dessen Gehalt an Farbstoff und giebt so viel β -Naphtholgrün hinzu, dass auf 0,5 g dieses Farbstoffs 0,3 g Lakmoïd kommen. — Hat man das Lakmoïd nach einem der zwei zuerst angegebenen Verfahren gereinigt, so stellt man den Indikator am besten her, indem man 0,2 g des Farbstoffs in 100 ccm Alkohol löst. Zeigt das Lakmoïd trotz der Reinigung noch die störende violette Farbe in schwach alkalischer Lösung, so löst man 0,3 g Lakmoïd und 0,5 g β -Naphtholgrün in einer Mischung von 70 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol auf.

Hat man den Indikator aus thatsächlich gutem Handelslakmoïd hergestellt, so wird man einen Zusatz von β -Naphtholgrün entbehren können. Nur bei den Titrierungen freie Kohlensäure oder Karbonate enthaltender Lösungen ist ein mit β -Naphtholgrün versetzter Indikator vorzuziehen. Durch die freie bzw. frei werdende Kohlensäure geht die blaue Farbe einer alkalischen Lösung in der Nähe des Umschlagpunktes nach sauer in violett über; hier wirkt also der Zusatz des grünen Farbstoffs gleichfalls neutralisierend auf die violette Farbe,

so dass trotz der Wirkung der Kohlensäure der Übergang aus alkalisch in sauer scharf hervortritt.

Eigenschaften des Indikators. Lakmoïd wird durch Säuren ziebelrot, durch Alkalien blau gefärbt; als Übergangsfarbe tritt violettrot auf. Eine auf violettrote Neutralfarbe gestellte Lakmoïdlösung färbt sich, wenn man sie mit Wasser stark verdünnt, blau.

Lakmoïd bildet den Übergang zu den Indikatoren der zweiten Gruppe. Es zeigt sich dies in seiner geringeren Empfindlichkeit gegen Basen und seiner grösseren Empfindlichkeit gegen Säuren. Besonders deutlich tritt dies bei der Titrierung von kohlen-säureunempfindlichen Indikatoren gehört, lässt sich eine Titrierung von Alkalikarbonaten in der Kälte nicht mit der Schärfe ausführen, wie sie Kongorot und speziell Methylorange eigen ist. Die Übergangsfarbe tritt verhältnismässig viel früher auf, als dem Neutralpunkte entspricht; auch vollzieht sich der Übergang zu allmählich, als dass von einem scharfen Umschlag die Rede sein könnte. Schärfer wird die Reaktion von Lakmoïdpapier angezeigt (siehe dieses).

Empfind-
lichkeit.

Die mineralsauren Salze der Alkalien und die neutralen löslichen Salze der Magnesia und der alkalischen Erden sind ohne Einfluss auf den Indikator. Schweflige Säure wirkt ebenfalls bei Titrierungen mit Lakmoïd nicht störend. Dagegen verhindert salpetrige Säure einen scharfen Umschlag, desgleichen Schwefelwasserstoff, welcher den Indikator entfärbt.

Mit Lakmoïd lässt sich in der Wärme titrieren; jedoch ist der Umschlag nicht ganz so scharf wie bei Titrierung in der Kälte. Ebenso ist auch Lakmoïd bei künstlicher Beleuchtung anwendbar, der Übergang aus alkalisch in sauer leidet allerdings etwas an Schärfe.

Der Umstand, dass Lakmoïd häufig in so sehr minderwertigen Qualitäten in den Handel kommt, und dass die Reinigung des Farbstoffs auch aus guter Handelsware immerhin einige Arbeit erfordert, hat den Indikator etwas in Misskredit gebracht. Ein Nachteil gegenüber Methylorange ist überdies die wenn auch geringe Empfindlichkeit gegen Kohlensäure. Einen unbedingten Vorzug aber bietet die Schärfe, mit welcher Lakmoïd, wenn man von den zuletzt angeführten Fällen absieht, den Reaktionswechsel auch dem ungeübten Auge anzeigt, einerlei, ob man eine Säure mit Lauge oder eine Lauge mit Säure titriert. Es ist dies ein Vorzug, den Lakmoïd mit einem der ältesten und immer noch häufig angewandten Indikatoren, dem Lakmus, gemein hat, vor welchem es aber den Vorteil der geringen Kohlen-

säureempfindlichkeit und grösseren Empfindlichkeit gegen Basen besitzt. Um Lakmoidlösung von Lakmustinktur, mit welcher es äusserlich leicht verwechselt werden kann, zu unterscheiden, säuert man mit Salzsäure an und schüttelt mit Äther durch. Wird der Äther rot gefärbt, so liegt Lakmoidlösung vor.

Anwendung des Indikators. Lakmoïd ist für die Titrierung von Mineralsäuren (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) zu empfehlen, desgleichen zur Bestimmung von starken Basen (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_3). Nicht anwendbar ist es in Gegenwart von salpetriger Säure und Schwefelwasserstoff, wenigstens als Indikator in Lösung (siehe Lakmoïdpapier).

II.

Die Indikatoren der zweiten Gruppe, welche gegen Säuren eine grössere, gegen Alkalien eine geringere Empfindlichkeit zeigen als die Indikatoren der ersten Gruppe. „Halbempfindliche“ Indikatoren.

- a) Fluoresceïn
Phenacetolin
Alizarinsulfosaures Natron
- b) Hämatoxylin
Galleïn
Alizarin
- c) Orseille
Lakmus
- d) p. Nitrophenol.

Innerhalb der Gruppe ist die Anordnung wieder derartig getroffen, dass, vom Fluoresceïn anfangend, die Empfindlichkeit gegen Alkali abnimmt, gegen Säure wächst.

Von den angeführten Indikatoren sind als solche von Wichtigkeit Alizarinsulfosaures Natron, Phenacetolin, Hämatoxylin, Galleïn und Lakmus.

Für starke Säuren und Basen zeigt die zweite Gruppe eine vollkommen ausreichende Empfindlichkeit, vorausgesetzt, dass die Lösung nicht zu sehr verdünnt ist. Die Bezeichnung „halbempfindlich“ passt nur für solche Titrierprozesse, bei welchen schwächere Säuren oder Basen bestimmt werden sollen. Hier wird man von der Verwendung der zweiten Gruppe absehen müssen, weil die bei der Neutralisation der Säuren oder Basen entstehenden Salze basisch oder sauer auf diese Indikatoren reagieren und deshalb die Schärfe des Farbumschlags beeinträchtigen.

Phosphor-
säure.

Freie Phosphorsäure und die zweifach sauren Phosphate haben saure Reaktion auf die Indikatoren der zweiten Gruppe, die einfach sauren Phosphate reagieren basisch. Die Folge davon ist, dass bei der Neutralisation der zweifach sauren phosphorsauren Salze, so lange diese nicht völlig in die Monophosphate übergeführt sind, in derselben Lösung sauer und basisch reagierende Salze vorhanden sind. Den Punkt, bei welchem die zweifach sauren Phosphate in die einfach sauren verwandelt sind, wird man also mit Hilfe eines Indikators der zweiten Gruppe nicht erkennen können.

Dieser Mangel ist bei der Titrierung phosphorsaure Salze enthaltender Lösungen wohl zu berücksichtigen. In der Praxis kommt es häufig vor, dass man saure Phosphate neben anderen Säuren zu titrieren hat — z. B. im Bier. Merkwürdigerweise findet sich noch vielfach in der Litteratur die Angabe, dass man die Gesamtacidität derartiger Flüssigkeiten mit Hilfe von Lakmuspapier bestimmen soll. Bei Befolgung dieses Vorschlags entstehen speziell bei höherem Gehalt an sauren Phosphaten ganz erhebliche Fehler, welche bis über 100 % der thatsächlich vorhandenen Menge ausmachen.

Schwache
Säuren.

Ähnliches wie für phosphorsaure Salze gilt für Sulfite; die neutralen Salze reagieren basisch, die sauren Salze sauer. Finden sich beide Salze, wie dies bei der Titrierung der schwefligen Säure mit Lauge der Fall ist, nebeneinander, so kann ein scharfer Umschlag in basisch nicht bemerkt werden.

Für die Bestimmung anderer Säuren ist zu bemerken, dass dieselben, je schwächer sie sind, um so weniger scharf mit Hilfe eines Indikators der zweiten Gruppe titriert werden können.

Basen.

Freies Ammoniak lässt sich, falls die Lösung ziemlich verdünnt ist, wohl titrieren, jedoch leidet die Schärfe des Farbumschlags bei Anwesenheit grösserer Mengen von Ammonsalzen. In geringem Masse wirken die mineral-sauren Ammonsalze, falls sie in grosser Menge vorhanden sind, auf die zweite Gruppe wie eine freie Säure. Es erklärt sich dies aus dem Überwiegen des Säurecharakters einer Mineralsäure über die verhältnismässig schwächere Basicität des Ammoniaks.

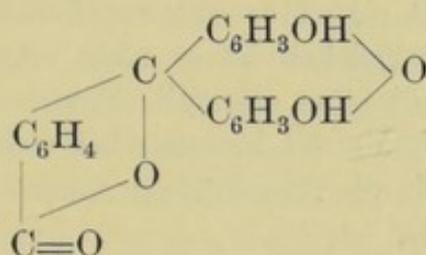
Schwächere Basen können mit Hilfe der Indikatoren der zweiten Gruppe überhaupt nicht titriert werden.

Für die Titrierung der Karbonate in der Kälte ist die zweite Gruppe ebenfalls nicht geeignet. Die neutralen und doppeltkohlen-sauren Salze reagieren auf die zweite Gruppe basisch; ist bei der Titration der Punkt überschritten, bei welchem sämtliches Karbonat in Bikarbonat übergeführt ist, so wirkt die nunmehr frei werdende Kohlensäure auf den Indikator wie eine Säure, während in der

Lösung noch zu gleicher Zeit alkalisch reagierendes Bikarbonat vorhanden ist.

Trotz dieser mangelhaften Eigenschaften findet der Hauptrepräsentant der zweiten Gruppe, Lakmus, noch eine ausgedehnte Anwendung, speziell, wenn der Farbstoff auf Papier übertragen wird. Der Grund liegt zum Teil in der althergebrachten Gewohnheit, Lakmus als Urtypus eines Indikators anzusehen, zum Teil auch in der wertvollen Eigenschaft des Farbstoffes, ein durchaus haltbares Reagenzpapier zu liefern und einen Farbenwechsel — von rot nach blau oder umgekehrt — zu zeigen, welcher an und für sich äusserst scharf ist und auch dem ungeübten Auge deutlich wird. Wenn auch von diesem Standpunkte aus gegen die Verwendung des Lakmusfarbstoffes nichts einzuwenden ist, kann doch nicht scharf genug auf die Mängel aufmerksam gemacht werden, welche den Indikatoren der zweiten Gruppe anhaften, und welche, wie es scheint, vielen Chemikern unbekannt sind.

Fluoresceïn. $C_{20}H_{14}O_6$.



Fluoresceïn ist ein Tetraoxyphthalophenon und kommt auch unter dem Namen Resorcinphthaleïn in den Handel. Es entsteht durch Erhitzen eines innigen Gemisches von 2 Molekülen Resorcin und 1 Molekül Phthalsäureanhydrid auf 190—200°. Es ist das wichtigste Ausgangsmaterial zur technischen Darstellung der Phthalsäurefarbstoffe.

In reinem Zustand bildet es dunkelgelbe Krystalle, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind; leichter wird es von Eisessig aufgenommen.

Darstellung des Indikators. Man löse 0,05 g Fluoresceïn in 50 ccm Alkohol und füge zu dieser Lösung 50 ccm Wasser.

Eigenschaften des Indikators. Fluoresceïn ist in saurer und neutraler Lösung gelb; mit Alkalien zeigt es eine leuchtend gelb-

grüne Fluorescenz. Ganz besonders empfindlich gegen Alkali zeigt sich Fluoresceïn, wenn es auf alkoholische Lösungen übertragen wird. Geben wir einige Tropfen auf 10 ccm Alkohol, so erscheint dieser farblos, wird aber schon auf Zusatz eines Tropfens $\frac{1}{100}$ Normallauge deutlich fluorescierend. Auch in Gegenwart von Äther gewinnt Fluoresceïn an Empfindlichkeit. Man wendet für Titrierungen möglichst wenig von dem Indikator an, weil die Fluorescenz alkalischer Flüssigkeiten um so deutlicher hervortritt, je weniger dieselben gefärbt sind. Die Fluorescenz schwindet beim Übergang aus alkalischer wässriger Lösung in sauer nicht vollständig, sondern bleibt auch bei Säureüberschuss noch schwach bestehen. Jedoch ist die Abnahme der Fluorescenz, wenn der Neutralpunkt erreicht ist, so charakteristisch, dass man über die Reaktion nicht im Zweifel sein kann. Deutlicher noch wird das Auftreten oder Schwinden der Fluorescenz bei künstlicher Beleuchtung, weil diese die störend wirkende gelbe Farbe des Indikators verdeckt. Mit Fluoresceïn lässt sich auch in der Wärme titrieren. Die neutralen mineralsauren Salze der Alkalien sind ohne Einfluss auf die Schärfe des Umschlags; dagegen schwächen Kalk- und Barytsalze die Fluorescenz.

Anwendung des Indikators. Fluoresceïn kann zur Bestimmung starker Säuren, der freien fixen Alkalien und des Ammoniaks benutzt werden; nicht eignet es sich zur Titrierung von Calcium- und Baryumhydroxyd; desgleichen ist es nicht anwendbar in Gegenwart freier Essigsäure, da dieselbe ebenfalls Fluorescenz bewirkt. Es wird in solchen Fällen mit Vorteil benutzt, bei welchen die Farbe der zu titrierenden Flüssigkeit die Anwendung anderer Indikatoren erschwert oder unmöglich macht.

Im allgemeinen findet aber Fluoresceïn als Indikator wenig Verwendung, da ein Reaktionswechsel durch Übergang in verschiedenartige Färbung meist deutlicher angezeigt wird, und deshalb die anderen Indikatoren Fluoresceïn vorgezogen werden.

Ein grosser Nachteil für die Benutzung dieses Indikators liegt darin, dass die Fluorescenz deutlich nur in klaren Flüssigkeiten auftritt; Fluoresceïn lässt sich deshalb in trüben Lösungen oder solchen, bei welchen während des Titrierprozesses ein Niederschlag entsteht, nicht verwenden.

Phenacetolin.

Phenacetolin ist ein Reaktionsprodukt von konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig auf Phenol. Man erhält den Körper, wenn man je ein Molekül Phenol, konzentrierte Schwefelsäure und Eisessig am Rückflusskühler mehrere Stunden erhitzt; es bildet sich dabei ein harziger Rückstand, im wesentlichen aus zwei Körpern bestehend, einem in kochendem Wasser leichter löslichen braunen Körper — dem eigentlichen Phenacetolin — und einem schwerer löslichen grünen Körper. Beide Substanzen eignen sich zu Indikatoren, jedoch ist das Phenacetolin dem in Wasser schwer löslichen grünen Körper vorzuziehen.

Darstellung des Indikators. 1 g des käuflichen Phenacetolins wird mit Alkohol in der Wärme digeriert; die Lösung wird auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert.

Eigenschaften des Indikators. Phenacetolin löst sich in Alkohol zu einer rotbraun gefärbten Flüssigkeit, welche durch Säuren goldgelb, durch kohlen saure Alkalien und Ammoniak satt rot und durch eine schwach alkalische Lösung freier fixer Alkalien und alkalischer Erden gleichfalls rot gefärbt wird. Eine grössere Menge der letztgenannten Basen giebt der Lösung eine schwachgelbe Farbe. Verdünnen wir diese gelbe alkalische Lösung mit Wasser, so bleibt die gelbe Farbe trotz der geringeren Konzentration des Alkalis bestehen. Man darf annehmen, dass Phenacetolin eine Säure ist, welche neben einer Karboxylgruppe noch die Hydroxylgruppe des Phenols enthält, so dass es mit Ätzalkalien basische (gelbgefärbte), mit kohlen sauren Alkalien dagegen neutrale (rote) Salze bildet. Die Alkalilösung muss aber, damit sich das basische Salz bilden kann, eine gewisse Konzentration besitzen; das basische Salz ist, wenn es einmal entstanden ist, beständig und wird durch Wasser nicht zerlegt.

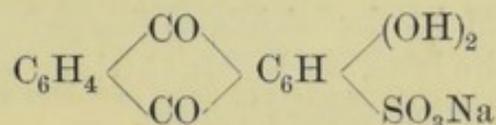
Seiner Stellung in der zweiten Gruppe entsprechend besitzt Phenacetolin gegen Basen eine grössere und gegen Säuren eine geringere Empfindlichkeit als z. B. Lakmustinktur. Neutrale Alkali-, Kalk- und Barytsalze sind ohne Einfluss auf den Indikator; dagegen leidet die Schärfe des Farbenumschlags in Gegenwart einer grösseren Menge von Ammonsalzen. Schwefelalkalien verhalten sich wie freie Alkalien, indem sie in geringeren Mengen eine Rötung hervorrufen, in grösseren Mengen gelb färben.

Mit Phenacetolin lässt sich in heisser Lösung titrieren, dagegen leidet die Schärfe des Umschlags bei künstlicher Beleuchtung.

Anwendung des Indikators. Phenacetolin eignet sich sehr

gut zur Bestimmung starker Säuren und Basen, desgleichen des Ammoniaks, falls die zu titrierende Flüssigkeit nicht zu viel dieser Base enthält. In Gegenwart grösserer Mengen von Ammonsalzen ist Phenacetolin unbrauchbar.

Man hat das verschiedene Verhalten der freien Basen gegenüber den kohlen sauren Salzen dazu benutzt, um beide nebeneinander mit Hilfe von Phenacetolin zu bestimmen. Es ist zu betonen, dass eine quantitative Bestimmung nur annähernd, und überhaupt nur dann ausgeführt werden kann, wenn grössere Mengen freien Alkalis neben den kohlen sauren Salzen vorhanden sind, weil, wie erwähnt, geringe Mengen freien Alkalis den Indikator, ebenso wie die kohlen sauren Salze rot färben. Man lässt zu der durch die freien Alkalien gelb gefärbten Lösung so lange Säure fliessen, bis die goldgelbe Farbe dauernd in rot übergegangen ist. Dieser Moment kennzeichnet den Punkt, bei welchem angenähert sämtliches freies Alkali mit Säure gesättigt ist, und nur noch kohlen saures Salz sich in Lösung befindet. Ist dieser Punkt noch nicht erreicht, so wirkt jeder Tropfen Säure zwar zunächst rötend, jedoch ist diese Rötung nicht dauernd und geht schnell wieder in gelb über. Setzt man, nachdem alles freie Alkali neutralisiert ist, noch mehr Säure hinzu, so wird die Flüssigkeit anfangs noch intensiver rot, dann geht sie allmählich in gelbrot und schliesslich, wenn alles Karbonat neutralisiert ist, in goldgelb über. Auch dieser Neutralisationspunkt ist nicht sehr scharf zu erkennen, da Phenacetolin gegen Kohlensäure etwas empfindlicher ist. Für gewöhnlich wird man bei dieser Bestimmung des freien Alkalis neben den kohlen sauren Salzen stets etwas zu wenig Alkali und etwas zu viel Karbonat finden. Für eine annähernd genaue Titrierung der Karbonate neben freiem Alkali dürfte Phenacetolin immerhin zu empfehlen sein, z. B. bei Abwässern, bei welchen Ca(OH)_2 neben CaCO_3 bestimmt werden soll. Allgemeine Anwendung findet Phenacetolin zur Titration der Kalkmilch, in der täglichen Fabrikkontrolle; selbstverständlich kann man auch hier keine genauen Resultate erwarten. Handelt es sich um schärfere Bestimmung der Kohlensäure in der Kalkmilch, so geschieht dies am besten mittelst der bekannten Kohlensäureapparate oder durch Messen der Kohlensäure im Lungeschen Nitrometer. In Verbindung mit Methylorange gebraucht man Phenacetolin, um kohlen saures Alkali neben essigsauren Alkalien zu bestimmen. Man versetzt die zu titrierende Lösung zunächst mit Phenacetolin und giebt Säure bis zum Verschwinden der roten Farbe hinzu; dann titriert man mit Hilfe von Methylorange das essigsaure Salz.

Alizarinsulfosaures Natron. $C_{14}H_7O_4SO_3Na$.

Alizarinsulfosäure oder Alizarin S bildet sich bei vorsichtiger Behandlung von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure. Die Sulfosäure findet vielfach Verwendung in der Wollfärberei, hauptsächlich auf Aluminiumweinsteinbeize und auf Chrom.

Darstellung des Indikators. Man löse 1 g in Wasser, fülle auf 100 ccm auf und filtriere von dem ungelösten ab.

Eigenschaften des Indikators. Alizarinsulfosaures Natron wird durch Säuren gelb, durch Alkalien in geringem Überschuss rot, durch einen grösseren Überschuss violett gefärbt. Bei Gegenwart freier Phosphorsäure sowie der zweifach sauren Phosphate zeigt der Indikator eine gelbe Farbe, durch einfach saure Phosphate wird er rot, durch neutrale Phosphate violett. Durch die Anwesenheit der Sulfogruppe besitzt der Indikator eine bedeutend höhere Alkaliempfindlichkeit und eine geringere Säureempfindlichkeit als seine Muttersubstanz, das Alizarin.

Anwendung des Indikators. Alizarinsulfosaures Natron dient zur Bestimmung stärkerer Säuren und Basen. Sein verschiedenes Verhalten gegen Phosphorsäure und die Phosphate wurde dazu benutzt, die Acidität des Harns, welche ja im wesentlichen ein Ausdruck des Verhältnisses der verschiedenen Phosphate zu den kohlen-sauren Salzen ist, direkt titrimetrisch zu bestimmen. Der Umschlag des Indikators aus gelb nach rot bei der Titrierung der Phosphorsäure ist allerdings ziemlich scharf; der Übergang aus rot nach violett ist aber nur sehr allmählich und scheint weniger durch die Gegenwart des neutralen Phosphates als überhaupt durch die bei der Titration steigende Alkalinität bewirkt zu werden.

Dies Verfahren zur Bestimmung der Acidität des Harnes ist daher wieder aufgegeben worden, um so mehr, als die Eigenfarbe des Harns die an und für sich unsicheren Farbendifferenzen noch schwerer erkenntlich macht.

Hämatoxylin. $C_{16}H_{14}O_6$.

Das Hämatoxylin ist der wichtigste Bestandteil des Campecheholzes oder Blauholzes, auch Blutholzes genannt, des Kernholzes von *Haematoxylon campechianum*.

Das Blauholz kommt in sehr verschiedenen Qualitäten in den Handel. Das beste ist das Campecheholz, von der Campeche-Bai, von mittlerer Güte das Domingo- und Honduras-Blauholz, während Martinique- und Guadeloupe-Blauholz die geringsten Sorten bilden.

Als Farbstoff besitzt Hämatoxylin an und für sich keine technische Bedeutung. Es erhält dieselbe erst durch Oxydation zu dem stark braun gefärbten Hämatein $C_{16}H_{12}O_6$. Zu diesem Zwecke wird das fein geraspelte Blauholz vor der Extraktion nach dem Anfeuchten mit Wasser etwa zwei Monate lang unter häufigerem Umschäufeln dem sog. Fermentationsprozess unterworfen, wobei unter Mitwirkung der Luft, eventuell unter gleichzeitigem Befeuchten des Holzes mit verdünntem Ammoniak oder gefaultem Harn, die Bildung von Hämatein eintritt. Die Blauholzdekotte finden in der Färberei der Wolle und Baumwolle Anwendung. Das Hämatoxylin wird aus dem Blauholz gewonnen, indem man dasselbe mit wasserhaltigem Äther extrahiert, den Äther verdunstet und die zurückbleibende wässrige Lösung krystallisieren lässt. Es bildet farblose tetragonale Nadeln oder rhombische Säulen, die wenig in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich sind und von Alkohol und Äther leicht aufgenommen werden. Am Licht färbt es sich rötlich. Die an und für sich farblose Lösung des Hämatoxylin wird daher nach kurzer Zeit rot bis rotbraun. In Alkalien löst es sich mit Purpurfarbe auf, welche an der Luft unter Bildung von Hämatein in dunkelblau, später in braun übergeht.

Darstellung des Indikators. Will man den Indikator aus dem Blauholz direkt bereiten, so wendet man ein alkoholisches Extrakt oder einen unmittelbar vor dem Gebrauche bereiteten wässerigen Auszug von reinem Blauholz an. Man benutzt vorteilhafterweise nicht das im Handel vorkommende gemahlene „lignum campechianum“, weil dasselbe beim Vermahlen mit kalkhaltigem Brunnenwasser befeuchtet wird, wodurch es die im Handel gewünschte rote Farbe erhält, sondern nimmt besser ein massives Stück ohne Risse und Spalten und schneidet aus diesem, nachdem die äussere Schicht abgeschabt ist, reine Spähne von gelber dem Mahagoniholz ähnlicher Farbe. Auch der wässerige Auszug aus solch einem Material ist sehr der Veränderung an Licht und Luft ausgesetzt. Es empfiehlt sich daher ein weingeistiger Auszug. Das gelbe alkoholische Extrakt wird, da es sauer reagiert, vor Gebrauch mit verdünntem Alkali versetzt, bis die Farbe in kastanienbraun übergegangen ist. Dieser Auszug leidet ebenfalls mit der Zeit bedeutend an Empfindlichkeit.

Wegen seiner geringen Haltbarkeit kommt Blauholzextrakt als Indikator nur sehr selten zur Verwendung.

Einen mehr haltbaren Indikator erhält man, wenn man 0,5 g des reinen Hämatoxylin in 100 ccm Alkohol löst.

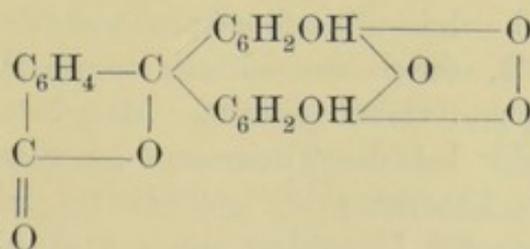
Eigenschaften des Indikators. Eine frisch bereitete Lösung reinen Hämatoxylin ist farblos, zeigt aber nach kurzer Zeit gelbe bis braune Farbe. Mit Säuren wird Hämatoxylin gelb, mit Basen violett; giebt man Alkali im Überschuss hinzu, so geht die violette Farbe in rosenrot über, dann in orange und wird schliesslich wieder violett. Barytwasser färbt den Indikator nicht violett sondern rein blau. —

Mit Hämatoxylin lässt sich in der Wärme titrieren. Bei künstlicher Beleuchtung ist der Übergang von sauer in alkalisch sehr scharf zu erkennen, während der Umschlag von alkalisch in sauer nicht sehr deutlich ist.

Die Lösung des Hämatoxylin giebt mit Eisen-, Kupfer- und Bleisalzen blaviolette bzw. rotviolette und blaue Färbungen, welche selbst in den allergrössten Verdünnungen noch mit aller Deutlichkeit wahrnehmbar sind. Leider sind diese Farbnuancen nicht charakteristisch genug, um als Unterscheidungsmerkmal für die genannten Salze zu dienen. Auch mit den Salzen der übrigen Schwermetalle giebt Hämatoxylin Färbungen, die jedoch nicht so intensiv sind als die Färbungen der Eisen-, Kupfer- und Bleisalze.

Anwendung des Indikators. Hämatoxylin ist nur zur Bestimmung starker Säuren und Basen zu verwenden; kohlensaure Salze lassen sich in der Kälte nicht titrieren. Der Indikator ist vielfach für Titrierungen von Alkaloïden empfohlen worden. Seitdem man aber im Jodeosin einen für Alkaloïde sehr brauchbaren Indikator gefunden hat, ist die Verwendung des Hämatoxylin auf diesem Gebiete eingeschränkt worden und erstreckt sich nur noch auf solche Alkaloïde, welche in Äther sehr leicht, in Wasser dagegen schwer löslich sind (Chinaalkaloïde).

Gallein. $C_{20}H_{10}O_7$.



Gallein, auch Alizarinviolett oder Anthracenviolett genannt, wird dargestellt durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Gallussäure auf 200°; letztere geht dabei unter Kohlensäureabspaltung in Pyrogallol über, welches sich mit der Phthalsäure kondensiert. Zunächst entsteht hierbei ein dem Fluorescein analoges Phthalein-anhydrid; dasselbe erleidet jedoch gleichzeitig Oxydation durch den Luftsauerstoff, wodurch zwei Hydroxylgruppen in Chinonsauerstoff übergehen.

Das Gallein bildet in reinem Zustande grünschillernde Krystalle oder ein rotbraunes Pulver, das sich leicht in Alkohol, schwierig in Äther löst.

Mit Thonerde- oder Chromacetat findet Gallein in der Kattundruckerei Anwendung und dient als Zwischenprodukt für das gleichfalls in der Kattundruckerei verwandte Cörulein.

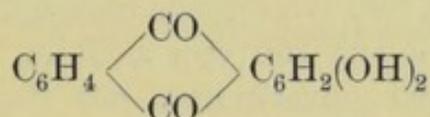
Darstellung des Indikators. Man löst 0,5 g Gallein in 50 ccm Alkohol und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm.

Eigenschaften des Indikators. Neutrale Lösungen werden durch den Indikator gelb gefärbt. Freie Alkalien erzeugen bei geringem Überschuss eine karmoisinrote Farbe; giebt man mehr Alkali zu, so geht diese Farbe in violett, dann in dunkelrot und schliesslich in braungelb über. Kohlensaure Salze färben ebenfalls violett, Bikarbonate karmoisinrot. Mit wenig Säure wird der Indikator gelb, mit mehr Säure feuerrot. In Gegenwart von Alkohol und Äther wird die Empfindlichkeit von Gallein bedeutend erhöht. Die Farben von Galleinlösungen sind wenig beständig; sie verändern sich in kurzer Zeit und zwar von gelb sowohl wie ganz besonders von violett und blau nach rot hin. — Die neutralen mineralsauren Salze der fixen Alkalien sind ohne Einfluss auf Gallein. Wird eine Säure in Gegenwart von Ammonsalzen oder Salzen der alkalischen Erden titriert, so erfolgt der Umschlag beim Neutralisationspunkt nicht nach violett sondern nach rein blau. In Gegenwart von salpetriger Säure schlägt eine saure Lösung aus gelb in braun um.

Anwendung des Indikators. Gallein eignet sich zur Bestimmung starker Säuren und Basen, auch des Ammoniaks. In Gegenwart von kohlen-sauren Salzen ist der Indikator nicht zu empfehlen. Gallein wird durch freie Phosphorsäure und die zweifach sauren Alkaliphosphate gelb, durch die einfach sauren Phosphate rot und die neutralen Phosphate violett gefärbt. Man hat wegen dieses Verhaltens den Indikator bei der Titrierung der Phosphate des Harns vorgeschlagen. Der Umschlag aus gelb in rot ist aber keineswegs scharf, noch weniger der Umschlag aus rot in violett. Überhaupt

scheint der Übergang aus rot in violett nicht durch Gegenwart des neutralen Phosphats als solchen, sondern durch die bei der zunehmenden Neutralisation gesteigerte Alkalinität bewirkt zu werden.

Alizarin. $C_{14}H_8O_4$.



Das Alizarin oder Dioxyanthrachinon (1,2) kommt in der Natur in Form des Glykosids der Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$, im Krapp, der Wurzel von *Rubia tinctorum*, sowie in einigen anderen Pflanzen vor. Die Ruberythrinsäure spaltet sich beim Kochen mit Säuren sowie durch Gärung in Glukose und Alizarin.

Künstlich wird das Alizarin durch Schmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure mit Kali gewonnen.

Zur Darstellung des Indikators löst man überschüssiges Alizarin in Kalilauge in der Wärme unter Zusatz von wenig Phenol und filtriert nach dem Erkalten. Oder man löst 0,5 g Alizarin in 100 ccm Alkohol.

Mit Basen wird der Indikator rot, mit Säuren gelb. Der Umschlag ist sehr scharf, besonders wenn man saure Lösungen mit Alkali titriert. Auch bei künstlicher Beleuchtung ist er mit aller Deutlichkeit wahrzunehmen.

Orseille.

Der wichtigste Bestandteil der Orseille ist das Orcein ($C_7H_7NO_3$?), dessen Darstellungsweise unter Lakmus (Seite 77) beschrieben ist.

Die nach dem dort angegebenen Verfahren auf Orseille verarbeiteten Flechten werden entweder getrocknet und zu Pulver vermahlen oder kommen als Extrakt in den Handel. Das Orseillepulver wie das Extrakt enthalten das Orcein in Form des Ammonsalzes.

Das Orcein besitzt schwach saure Eigenschaften, löst sich in Alkalien mit violetter Farbe und wird aus der Lösung durch Säuren als braunes amorphes Pulver gefällt.

Man unterscheidet im Handel „Orseille in Teig“, „Orseilleextrakt“, „französischen Purpur“ und „Persio“ (roten Indigo). Die Orseille findet ausschliesslich in der Wollfärberei Anwendung, seltener im Kattundruck; die Färbungen sind jedoch wenig lichtecht.

Als **Indikator** hat Orseille wenig Interesse. Man gewinnt denselben, indem man 5 g der fein gepulverten Orseille mit 96^o/oigem Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, von dem Ungelösten filtriert, und das Filtrat auf 100 ccm auffüllt. Der rosenrote Indikator bleibt mit Säuren unverändert, mit Basen wird er violett. Wegen der Ähnlichkeit der Übergangsfarben ist der Umschlag nicht sehr deutlich.

Lakmus.

Der Lakmusfarbstoff, welcher zur Herstellung der als Indikator benutzten Tinktur dient, wird aus verschiedenen Flechten, Roccella, Lecanora und Variolaarten gewonnen, die in Schweden, Norwegen, auf den kanarischen Inseln und an den Ufern des Mittelmeeres vorkommen. Die Flechten wachsen teils auf Bäumen, teils auf Felsen der Meeresküste.

Zur Erkennung der für die Färberei wichtigen und brauchbaren Flechten kocht man letztere kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge. Die klare Flüssigkeit wird abgossen und nach Zusatz von einem Tropfen Chloroform 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, worauf man mit Wasser verdünnt. Tritt eine grünlich gelbe Fluoreszenz auf, (Bildung von Orcin) so ist die Flechte für die Färberei geeignet.

Zur Gewinnung der Farbstoffe werden die Flechten getrocknet, gemahlen und dann einem mehrwöchentlichen Gärungsprozess überlassen, welcher durch faulenden Harn oder Ammoniaklösung unterhalten wird. Unter dem Einfluss der Basen werden einige in den Flechten vorgebildete Säuren (Lecanorsäure, Erythrinsäure, Roccellasäure) gespalten und bilden bei diesem Spaltungsprozess zunächst Orceillinsäure (Orcincarbonsäure), dann Orcin $[C_6H_3CH_2(OH)_2]$ und Erythrit $C_4H_{10}O_4$.

Das Orcin ist der für die Farbstoffbildung wichtigste Körper. Mit Chlorkalklösung färbt es sich tief violett, und mit etwas Chloroform in alkalischer Lösung erwärmt, giebt es eine purpurrote, nach dem Verdünnen mit Wasser stark grünlich gelb fluoreszierende Flüssigkeit.

Unter dem Einfluss der Luft und des Ammoniaks geht das Orcin zunächst in Orcein über, welches rot gefärbt ist und neben Azoerythrin und Erythroleinsäure die färbenden Bestandteile der Orseille (s. d.) bildet. Orcein gehört wahrscheinlich zu den Azinen.

Der Lakmusfarbstoff bildet sich aus dem Orcein unter dem Einfluss des Ammoniaks durch einen bedeutend längeren Gärungsprozess. Ist die gärende Flechtenmasse violett geworden, also die Bildung von Orcein vor sich gegangen, so giebt man Kalk, Pottasche und Harn oder Ammoniak hinzu und überlässt sie einer weiteren mehrwöchentlichen Gärung. Dann mischt man Kreide und Gips hinzu und formt aus der durch ein Sieb gegossenen Masse kleine Tafeln oder Würfel, in welchen verhältnismässig nur wenig Farbstoff enthalten ist. In dieser Form kommt der Lakmusfarbstoff in den Handel. Die besten Sorten werden in Holland hergestellt.

Aus dem Lakmus sind vier Körper isoliert worden: Erythrolein, Spaniolithmin, Erythrolithmin und Azolithmin, von welchen die beiden letzten die Hauptmenge ausmachen. Ob dieselben chemische Individuen sind, bleibt noch dahingestellt. Sie finden sich im Lakmus gebunden an Kali, Ammoniak und Kalk. Erythrolein ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit roter, in Ammoniak mit purpurroter Farbe. Spaniolithmin ist hellrot, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Erythrolithmin scheidet sich aus heissem Alkohol in tiefroten Krystallkörnern ab. Es ist schwer löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol. Von konzentrierter Kalilauge wird es mit blauer Farbe aufgenommen. Mit Ammoniak färbt es sich blau, ohne gelöst zu werden.

Azolithmin ist der eigentlich färbende Bestandteil des Lakmus. Es ist ein dunkelbraunes amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Mit den Alkalien bildet es leicht lösliche blaue Salze.

Durch 4—5 tägiges Digerieren von Orcin mit wässrigem Ammoniak (1 Teil Ammoniak und 5 Teile Wasser) und krystallisierter Soda (25 Teile) bei 60—80° soll man den blauen Farbstoff des Lakmus rein gewinnen können. Aus der blauvioletten alkalischen Flüssigkeit wird er durch Salzsäure gefällt. Er löst sich wenig in Wasser mit weinroter Farbe, in Alkalien blauviolett; von Äther wird er mit gelber Farbe, von Alkohol mit roter Farbe aufgenommen.

Über die Konstitution des Lakmusfarbstoffes ist wenig bekannt. Die Empfindlichkeit desselben gegen schwache Säuren deutet darauf hin, dass sein Säurecharakter durch die Gegenwart von Hydroxylgruppen bedingt wird, so dass wir es also mit einem phenolartigen Körper zu thun haben, dessen Hydroxylwasserstoffatome gegen Metalle ersetzbar sind. Wahrscheinlich ist der blaue Farbstoff ein Oxydationsprodukt des roten; wenigstens bildet sich der letztere aus dem ersteren unter Einfluss anaërober reduzierend wirkender Bakterien, während der durch die Thätigkeit dieser Bakterien gebildete rote Farbstoff unter dem Einfluss der Luft wieder in blau übergeht. Möglicher-

weise wird die Blaufärbung durch Oxydation einer Hydroxylgruppe zu einem chinonartigen Sauerstoffatom bedingt, ein Prozess, der durch Basen gleichfalls herbeigeführt würde, ebenso wie bei dem Phenolphthaleïn (s. d. Seite 98) angenommen wird, dass unter der Wirkung von Basen der Laktoring gelöst und eine Hydroxylgruppe in ein chinonartiges Sauerstoffatom übergeführt wird.

Ob die Lakmusfarbe ursprünglich blau oder rot sei, ist schwer zu entscheiden. Wenn man annimmt, dass kohlensaures Alkali durch neutrale Salze von Calcium und Baryum vollständig gesättigt wird, indem die Alkalinität in den unlöslichen Niederschlag übergeht, so müsste man den Farbstoff für ursprünglich blau halten, weil durch diese Operation die blaue Farbe der Tinktur nicht geändert wird. Da aber der Lakmusauszug selbst weniger Säure zur Rötung erfordert als das durch Veraschung daraus erhaltene Alkali, so muss man schliessen, dass das Alkali schon zum Teil darin gesättigt ist, und dass das Pigment an und für sich schwach saurer Natur sei. Die ursprüngliche Farbe würde dann die rote sein.

Die Lakmusfarbstoffe besitzen charakteristische Absorptionsspektren. Vergl. Vogel, Praktische Spektralanalyse 1877, 269.

Eigentümlicherweise hat man unter den Farbstoffen des Lakmus auch Indigo gefunden. Es ist wohl anzunehmen, dass derselbe zur Erhöhung der Färbekraft zugesetzt wurde, oder dass derselbe aus dem zur Erzeugung der Gärung zugesetzten Harn stammt.

Wegen seiner Lichtempfindlichkeit ist Lakmus zur Färberei nicht anwendbar. Hie und da wird er zum Färben von Wein oder Essig oder zum Bläuen der Wäsche benutzt. Seine hauptsächlichste Anwendung findet er in Laboratorien zur Darstellung der als Indikator dienenden Lakmustinktur.

Darstellung des Indikators. Zur Herstellung von Lakmustinktur dienen eine Menge Vorschriften, welche sich zum Teil durch grosse Einfachheit auszeichnen, dabei aber zu einer weniger empfindlichen Tinktur führen, zum Teil weniger einfach sind, zugleich aber auf die Gewinnung eines möglichst reinen und darum empfindlicheren Indikators hinzielen.

Lakmustinktur.

- I. Für den täglichen technischen Massenverbrauch, wie er bei einer beständigen Betriebskontrolle in Fabriken vorkommt, empfiehlt sich folgendes Verfahren: Der Farbstoff wird mit kaltem oder lauem Wasser aus dem käuflichen Lakmus ausgelaugt, und der so erhaltene tiefblaue Auszug so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit dunkelviolettschwarz geworden ist. Das richtige Treffen dieses

Punktes ist Sache der Übung. Am sichersten überzeugt man sich von der richtigen Färbung, wenn man etwas Tinktur im Reagenzglas mit Wasser stark verdünnt. Die Flüssigkeit muss hierbei schon mehr eine rote als violette, etwas an Kirschensaft erinnernde Färbung zeigen.

Die weiteren hier folgenden Verfahren, die sich meist in Laboratorien eingeführt haben, für die Fabrikbetriebskontrolle aber zu umständlich und teuer sind, verfolgen sämtlich den Zweck, eine möglichst empfindliche Tinktur zu erzeugen, dies entweder durch Entfernung des den blauen Ton störenden violetten Farbstoffs oder durch eine möglichste Reindarstellung des eigentlichen Lakmusfarbstoffs, des Azolithmins. Lakmuslösung wird weit empfindlicher, wenn man die Lakmuskuchen, bevor man sie mit Wasser extrahiert, drei bis viermal mit Alkohol auskocht und die Lösung abgiesst. Es löst sich dabei ein eigentümlicher Farbstoff von schmutzigem Aussehen und trübvioletter Nuance, der durch Säuren rot, durch Alkalien aber nicht blau sondern violett wird. Wenn dieser Stoff entfernt ist, giebt der Lakmuskuchen an Wasser eine rein blaue Lösung, deren Farbenwechsel durch Säuren und Alkalien viel bestimmter ist, weil der unveränderliche violette Farbstoff fehlt.

Nach der ältesten von Mohr gegebenen Vorschrift wird der mit Alkohol ausgekochte Lakmuskuchen mit Wasser extrahiert. Die wässrige Lösung versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss und kocht zur Vertreibung der Kohlensäure auf. Dann giebt man tropfenweise Barytwasser hinzu, bis die Flüssigkeit wieder ins violette spielt. Einen Teil derselben färbt man mit wenigen Tropfen Salzsäure ziebelrot, einen Teil mit Barytwasser deutlich blau. Es bleibt die allgemeine Regel, dass man bei Arbeiten, welche mit Rötung enden, auch gerötete Lakmustinktur anwendet, und bei solchen, welche mit Bläuung endigen, blaue Lakmuslösung benutzt.

II.
Lakmus
nach Mohr.

Einfacher als diese ist folgende von Mohr gegebene Vorschrift: Die Lakmuswürfel werden zunächst zwei bis dreimal mit Alkohol in der Wärme extrahiert und mit heissem Wasser erschöpft. Die Lösung lässt man längere Zeit in einem hohen Cylinder stehen, bis sich die ungelösten schwer filtrierbaren Teilchen abgesetzt haben; dann trennt man mittelst eines Hebers die Lösung von dem Bodensatz. Die Lösung wird dann auf etwa $\frac{1}{3}$ eingeengt und mit Essigsäure übersättigt. Darauf konzentriert man weiter bis zur Konsistenz eines dicken Sirups und übergiesst die Masse mit einer grösseren Menge 90 % igen Alkohols. Hierdurch wird der blaue Farbstoff gefällt, während der violette Farbstoff und essigsäures Kali in Lösung bleiben. Man filtrirt ab, wäscht mit Alkohol aus und löst den zurückbleibenden Farbstoff in so viel warmem Wasser, dass drei

III.

Tropfen der Lösung auf 50 ccm Wasser verteilt zur deutlichen Färbung des letzteren genügen.

Auf ähnlichem Prinzip beruht folgendes von Wartha angegebene Verfahren:

IV.
Lakmus
nach
Wartha.

Die Lakmuswürfel werden ebenso, wie oben angegeben, mit Alkohol, dann mit Wasser extrahiert. Die wässrige Lösung wird nach 24—48 stündigem Stehen abgegossen oder abgehebert und auf dem Wasserbade eingedampft. Den sirupförmigen Rückstand übergiesst man mit etwas Essigsäure enthaltendem absolutem Alkohol und dampft wieder ein. Darauf giebt man abermals etwas Essigsäure enthaltenden Alkohol hinzu, dampft abermals ein und dies so oft, bis der Rückstand fest geworden ist und sich pulvern lässt. Das braune Pulver wird alsdann mit Essigsäure enthaltendem Alkohol extrahiert. Der in Alkohol unlösliche Teil wird in heissem Wasser gelöst, filtriert und zur Trockne verdampft. Durch mehrmaliges Befeuchten des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Abdampfen des letzteren wird jede Spur von Essigsäure entfernt. Der zurückbleibende Körper ist der in Wasser lösliche und zur Lakmustinktur zu verwendende Farbstoff.

V.
Lakmus
nach
Förster.

Eine sehr empfindliche Tinktur erhält man durch Kombination der Verfahren III und IV. Zunächst wird Lakmus kalt mit 90^o/oigem Weingeist, dann mit Wasser ausgezogen. Der wässrige Auszug wird eingedampft, in wenig Wasser gelöst, filtriert und mit absolutem Alkohol gefällt, dem etwas Essigsäure zugesetzt wurde. Den Niederschlag filtriert man, wäscht ihn mit Alkohol aus und löst ihn wiederum in Wasser. Darauf wiederholt man die Fällung mit Essigsäure enthaltendem Alkohol noch zweimal. Den nunmehr abfiltrierten Niederschlag trocknet man auf dem Wasserbade, durchfeuchtet ihn mehrmals zur Verjagung der Essigsäure mit Alkohol, löst ihn in wenig Wasser und fällt aus dem Filtrate den Farbstoff mit schwach ammoniakalischem Alkohol. Man filtriert ab, wäscht mit reinem Alkohol aus und trocknet den Niederschlag.

Die Bemühungen, den Lakmusfarbstoff zur höchsten Empfindlichkeit zu bringen, haben schliesslich zur Herstellung des reinen Azolithmins geführt. Der im Handel vorkommende Lakmus hat einen wechselnden Gehalt an Azolithmin, welcher im Durchschnitt 4—5^o/o beträgt. Dasselbe wird aus käuflichem Lakmus gewonnen, indem man denselben mit kaltem Wasser auszieht und die Lösung mit Sand eindampft, nachdem man soviel Salzsäure zugegeben hat, dass die Flüssigkeit stark rot gefärbt ist.

VI.
Azolithmin
nach
Kretschmar

Das nach dem Verdampfen zurückbleibende vollkommen trockene braunrote Pulver wird zerrieben, auf grossen glatten Filtern zuerst mit heissem und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbade vollständig getrocknet¹⁾.

Derselbe enthält das Azolithmin auf dem Sande niedergeschlagen. Um aus dem so erhaltenem Pulver die zum Gebrauche fertige Lösung herzustellen, übergiesst man dasselbe auf einem Filter mit heissem Wasser und einigen Tropfen Ammoniak. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert, wieder neutralisiert und bildet nun einen Indikator, der an Schärfe und Schnelligkeit des Umschlages, da die störenden Farbstoffe beseitigt sind, den weitgehendsten Ansprüchen genügt.

Wenn man diese Lösung stark verdünnt und einige Tropfen Schwefelsäure hinzusetzt, so scheidet sich das Azolithmin fast absolut rein als braunroter Niederschlag aus, während noch eine kleine Menge fremder Körper in Lösung bleibt. Übergiesst man dieses gereinigte Azolithmin mit Wasser, welches Spuren von Ammoniak enthält, so löst es sich mit ungemein brillanter blauer Farbe²⁾.

Auf demselben Prinzip beruht folgende Methode zur Gewinnung einer empfindlichen Azolithmintinktur. Lakmus wird mit Wasser ausgezogen und ebenso, wie zuletzt angegeben, das Azolithmin, auf Sand niedergeschlagen.

VII.
Azolithmin
nach
Stutzer.

Von dem getrockneten Sand werden jedesmal vor dem Gebrauch kleine Portionen mit wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak heiss extrahiert. Man giesst vom Sande ab, bringt die Flüssigkeit in hohle cylinderförmige Gefässe, in welchen sich innerhalb 24 Stunden die in der Flüssigkeit suspendierten festen Teile absetzen. Nach Bedarf füllt man einen Teil der geklärten Lösung in ein kleines cylinderförmiges Glas und giebt soviel Schwefelsäure hinzu, dass die Lösung eben noch blau gefärbt ist.

Relativ einfach ist folgendes Verfahren: Lakmus in Würfeln wird mit Wasser extrahiert. Zu der Lösung wird soviel Wasser gegeben, dass das Gesamtgewicht der

VIII.

1) Man kann auch das Azolithmin sehr wohl auf gewaschener Leinwand oder Baumwollenstoff niederschlagen, indem man diese mit der Lakmustinktur tränkt und in 5–10% Schwefelsäure taucht. Der Farbstoff schlägt sich auf der Faser nieder. Der Stoff wird nun solange mit Wasser gewaschen, bis dieses sich nicht mehr färbt und dann in Wasser getaucht, welches mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt ist. Das Azolithmin löst sich sofort auf. Durch Zusatz von wenig Schwefelsäure wird die Lösung neutralisiert.

2) Zuweilen scheidet sich das Azolithmin aus sauren Flüssigkeiten trotz genügenden Zusatzes von Säure nicht ab. Die Abscheidung des Farbstoffes wird dann in der Regel durch Erwärmen herbeigeführt.

Flüssigkeit ebensoviel beträgt wie das der angewandten Lakmuswürfel. Darauf versetzt man mit dem dreifachen Gewicht 90^o/oigen Alkohols, säuert mit Salzsäure sehr stark an und lässt zwei Tage ruhig stehen. Hierbei scheidet sich das Azolithmin in braunroten Flocken ab. Da dasselbe in dieser Form sich schlecht filtrieren lässt, so giebt man vor dem Filtrieren Asbest oder fein zerteilte Papierfasern zu und schüttelt kräftig um. Der Niederschlag setzt sich auf dem Asbest oder dem Papier fest an und lässt sich leicht filtrieren. Man wäscht ihn mit angesäuertem heissen Wasser aus, bis die ablaufende und noch schwach rot gefärbte Flüssigkeit mit Ammoniak rein blau wird, ohne jeden Schimmer in violett. Dann löst man das Azolithmin in Wasser, welches durch einige Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht wurde, und verdünnt die Lösung auf das Gewicht der angewandten Lakmusmenge.

IX.
Tinktur aus
Azolithmin.

Azolithmin wird in mehr oder weniger reinem Zustand in den Handel gebracht. Zur Herstellung der Tinktur löst man 1 g in 100 ccm schwach alkalischen Wassers und bringt die blaue Lösung mit Oxalsäure vorsichtig auf den richtigen Farbenton. Der hohe Preis des Azolithmins ist aber vorläufig noch ein Hindernis für die weitere Verbreitung des Indikators. Was seine Empfindlichkeit anbelangt, so steht eine wirklich gute Lakmustinktur hinter der Azolithminlösung nicht zurück; vielmehr ist die Empfindlichkeit der letzteren bei verschiedenen Handelspräparaten ganz wechselnd und erreicht in vielen Fällen nicht die einer guten Lakmustinktur. Ein wesentlicher Vorzug der Azolithmintinktur ist ihre grössere Haltbarkeit. — Ausser den oben beschriebenen Methoden zur Darstellung von Lakmus- bzw. Azolithmintinktur giebt es noch eine ganze Anzahl, deren Beschreibung zu weit führen würde. Ich möchte von den erwähnten Verfahren für die gewöhnlichen Laborationszwecke die von Mohr angegebene Darstellungsweise Nr. III zumeist empfehlen. Es ist nur noch einmal darauf hinzuweisen, dass man, wenn möglich, das langwierige Filtrieren des Auszugs der Lakmuswürfel vermeidet und zweckmässiger die suspendierten Stoffe in cylindrischen Gefässen absitzen lässt.

Für den Fall, dass man den nach einem der gegebenen Verfahren gereinigten Lakmusfarbstoff zur Tinktur benutzen will, löst man 1 g desselben in 100 ccm Wasser. Von den Verfahren, welche die Reindarstellung des Azolithmins zum Ziele haben, ist die von Kretschmar gegebene Methode Nr. VI am einfachsten und besten.

Eigenschaften des Indikators. Die Lakmustinktur wird durch Alkalien blau, durch Säuren rot gefärbt. Seiner Stellung in der zweiten Gruppe entsprechend zeigt der Indikator gegen Säuren eine grössere Empfindlichkeit als gegen Alkalien. Jedoch ist dieser Unterschied in der Empfindlichkeit nicht so gross, dass er für gewöhnlich quantitativ zum Ausdruck kommt. Die Farbe schlägt bei Anwendung

verdünnter Basen bezw. Säuren nicht momentan in blau bezw. rot um, sondern zeigt einen Übergangston in violett, der um so länger anhält, je verdünnter die Säure oder Base ist. Lakmustinktur auf violette Neutralfarbe eingestellt, färbt destilliertes Wasser momentan violett, dann geht die Farbe schnell in rot über. Ebenso geht bei nur geringem Überschuss an Alkali, besonders in verdünnten Lösungen, die blaue Farbe sehr schnell in rot über. Eine durch Alkali blau gefärbte Tinktur wird nach einiger Zeit rot und muss vor dem Gebrauch jedesmal mit Alkali wieder auf den richtigen Ton gestellt werden. Man hat daher häufiger vorgezogen, sich nicht einen grösseren Vorrat an Tinktur zu machen, sondern den blauen Farbstoff auf Sand niederzuschlagen, aufzubewahren und davon jedesmal vor Gebrauch einen Teil mit Wasser auszuziehen.

Eine gegen Luft abgeschlossene blaue Lakmustinktur wird unter dem Einfluss anaërober Bakterien durch Reduktion bald missfarben rot. Wird der Luft der Zutritt wieder gestattet, so tritt die blaue Farbe bald wieder auf. Man verwahrt daher die Tinktur entweder in offenen Gefässen, die man durch Watte gegen Staub schützt, oder verhindert durch eine geringe Menge eines für Lakmus neutralen Desinfektionsmittels (Karbolsäure, Thymol) die Wirksamkeit der Bakterien.

Neutrale Alkali-, Kalk- und Barytsalze sind ohne Einfluss auf den Indikator. Ammoniumsalze in grösseren Mengen wirken wie eine schwache Säure und vermindern die Schärfe des Umschlags.

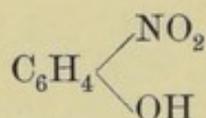
Salpetersäure, salpetrige Säure und schweflige Säure stören die Färbekraft der Lakmustinktur nicht.

Bei künstlicher Beleuchtung lässt sich der Farbumschlag leidlich gut erkennen. Besonders bei Natriumlicht wird der Farbumschlag als scharf bezeichnet. Die rote Farbe erscheint hier farblos, während die blaue Farbe blau-schwarz wird. In heissen Lösungen giebt der Indikator ohne Bedenken deutlichen Umschlag.

Anwendung des Indikators. Lakmustinktur eignet sich vornehmlich zur Bestimmung von HCl , H_2SO_4 und HNO_3 , ferner von NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NH_3 , falls letzteres in geringen Mengen zu titrieren ist. Für Bestimmungen kohlenaurer Salze in der Kälte ist Lakmus nicht geeignet; desgleichen nicht zur Titrierung schwefliger Säure, der Phosphorsäure und des Schwefelwasserstoffs. Des öfteren wird Lakmus zur Titrierung von stärkeren organischen Säuren, besonders der Weinsteinsäure in der Weinanalyse, in Hefeabsätzen benutzt; jedoch ist der Farbstoff nur dann zu empfehlen,

wenn diese Säure in nicht zu grossen Mengen zur Titrierung kommt (vergl. Lakmuspapier Seite 121). — Obwohl mit der Zeit die Zahl der Indikatoren sich stark vermehrt hat, und mit diesen eine ganze Anzahl sehr wohl brauchbarer und auch leicht darzustellender Indikatoren bekannt geworden sind, obwohl gerade dem Lakmus der Fehler der zweiten Gruppe überhaupt besonders stark anhaftet, nämlich der Mangel einer ausgesprochenen Empfindlichkeit gegen schwache Säuren oder Basen, so hat der Farbstoff als Indikator doch noch eine sehr verbreitete Verwendung. Sein Hauptvorteil besteht eben in dem so scharf ausgesprochenen Unterschied der Färbungen von rot und blau, ein Vorteil, welcher diesen Indikator für ein ungeübtes Auge sehr wertvoll macht. In der Technik wird daher Lakmus noch mehr als in Laboratorien angewandt, da dort eine grosse Menge von Titrationen von chemisch ungeübten Arbeitern ausgeführt werden muss. Noch häufiger als Lakmus in Lösung findet Lakmuspapier Verwendung (siehe dieses). Ein weiterer Vorteil ist der, dass man ebenso scharf alkalische Lösungen mit Säure wie saure Lösungen mit Alkali titrieren kann.

Paranitrophenol. $C_6H_5O_3N$.



Paranitrophenol wird erhalten, wenn man p. Brom- oder p. Chlornitrobenzol mit Kalilauge auf 120° erhitzt, oder indem man zu einer abgekühlten Lösung von 2 Teilen Salpetersäure (sp. G. 1,34) in 4 Teilen Wasser allmählich 1 Teil Phenol hinzufügt. Es entsteht dabei neben der p. Verbindung die o. Verbindung, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen von der p. Verbindung getrennt wird.

Der **Indikator wird bereitet**, indem man 0,2 g p. Nitrophenol in 100 ccm Alkohol löst. Mit Alkalien färbt sich derselbe gelb, mit Säuren wird er farblos.

In der Technik ist der Indikator bei der Reinigung Chlormagnesium haltiger Dampfkesselspeisewässer angewandt worden. Bekanntlich sind Chlormagnesiumhaltige Wasser oder solche, bei welchen Chlormagnesium im Kessel entstehen kann, vom Gebrauche auszuschliessen

oder vorher zu reinigen. Diese Reinigung geschieht häufig im Kessel selbst, indem man soviel Ätznatron oder Soda zu dem Wasser giebt, dass letzteres schwach alkalisch ist und auch während des Kochens bleibt. Da eine jedesmalige Probenahme aus dem Kessel und Prüfung der Reaktion häufig zu langwierig ist, so hat man dem Kesselwasser den Indikator direkt zugesetzt. Als sehr geeignet dazu ist p. Nitrophenol befunden worden, das bei der in dem Kessel herrschenden Temperatur von $120-150^{\circ}$ beständig ist, während viele andere Indikatoren hierbei zersetzt werden. Um sich von der Färbung des Kesselwassers zu überzeugen, braucht man nur das Wasser aus dem Wasserstandsglase abzublasen und durch frisches aus dem Kessel ersetzen zu lassen. Zur deutlichen Erkennung der Reaktion sind im allgemeinen 30—50 g p. Nitrophenol auf 1 cbm Wasser zu nehmen.

III.

Die Indikatoren, welche gegen Alkali wenig empfindlich, gegen Säuren sehr empfindlich sind.

- a) Rosolsäure
- b) Tropäolin 000
- c) Curcuma
Curcumin W
- d) Phenolphthaleïn
Flavescin
- e) α -Naphtholbenzeïn.

Die Empfindlichkeit gegen Säuren nimmt von Rosolsäure nach α -Naphtholbenzeïn zu, die Empfindlichkeit gegen Alkalien wird geringer.

Poirriers Blau, das im allgemeinen Teil (Seite 6) als zu dieser Gruppe gehörig aufgeführt wurde, und welches eine ausserordentliche Säureempfindlichkeit besitzt, ist in dieser Aufzählung absichtlich weggelassen worden. Leider ist mit dem Vorzug der grossen Säureempfindlichkeit der Nachteil einer zu leichten Hydrolyisierbarkeit seiner Salze verbunden, so dass dieser Indikator praktisch keine Verwendung findet und nur theoretisches Interesse verdient¹⁾.

Die dritte Gruppe dient vornehmlich zur massanalytischen Bestimmung von Säuren und zwar besonders schwacher Säuren, bei welchen die anderen Indikatoren versagen. Hierhin gehören die organischen Säuren, soweit sie überhaupt titriert werden können: Essigsäure und die höheren Glieder der einbasischen Reihe, Oxysäuren (Milchsäure), die mehrbasischen Säuren, z. B. Citronensäure, ferner die Säuren der aromatischen Reihe, z. B. Benzoësäure, Salicylsäure,

Säuren.

¹⁾ Ausser Poirriers Blau existieren noch einige übermässig säureempfindliche Indikatoren, deren leichte hydrolytische Dissociationsfähigkeit ihrer Anwendung entgegensteht. Sie haben hier keine Erwähnung gefunden.

Phthalsäure. Ameisensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Apfelsäure und Weinsäure können zwar auch mit Hilfe der Indikatoren der zweiten Gruppe bestimmt werden. Weinsäure speziell und Weinstein werden in der Weinanalyse immer mit Lakmustinktur titriert, wo es sich meist nur um geringe Mengen handelt; die Schärfe des Farbumschlags aber nimmt ab, je mehr Säure in Lösung, so dass man gut thut, bei Titrierung organischer Säuren sich nur der Indikatoren der dritten Gruppe zu bedienen. Man titriert entweder direkt mit Lauge oder giebt, falls die betr. Säure in Wasser unlöslich ist, einen Überschuss an Lauge hinzu, erwärmt und misst den Überschuss der Lauge mit Säure zurück. Hierbei sind die Seite 15 und 29 behandelten Korrektionsverhältnisse zu berücksichtigen.

Ganz schwache Säuren (Phenole) lassen sich auch mittelst der Indikatoren der dritten Gruppe nicht bestimmen.

Bei vielen organischen Säuren erhält man ganz wesentliche Differenzen, je nachdem man in der Kälte oder in der Wärme titriert. Es kommt dies daher, dass dieselben häufig Anhydrid enthalten, welches in der Kälte nicht mitbestimmt wird, in der Wärme aber, speziell wenn man mit einem Überschuss an Lauge erhitzt, in die betr. Säure übergeht und als solche mit in Rechnung kommt. Der Fall ist bei Milchsäure sehr häufig zu beobachten.

Eine wertvolle Ergänzung zu den Indikatoren der Methyloorange-gruppe bildet die dritte Gruppe bei der Bestimmung der Kohlensäure und der Karbonate sowie derjenigen Säuren, bei welchen durch Ersatz eines oder einzelner Wasserstoffatome gegen Metall der Säurecharakter geändert wird.

Freie Kohlensäure reagiert sauer, doppelkohlensaure Salze reagieren neutral, die neutralen Karbonate basisch.

Versetzt man also freie Kohlensäure enthaltendes Wasser mit Lauge, so tritt ein Umschlag in alkalisch ein, wenn sämtliche Kohlensäure in Form von Bikarbonat gebunden ist. Fügt man umgekehrt zu einer Lösung neutraler Karbonate Mineralsäure, so wird die Lösung sauer, wenn die Hälfte des kohlensauren Salzes zersetzt ist unter Bildung des Bikarbonates.

Da die Indikatoren der ersten Gruppe bei der Titrierung von Karbonaten erst dann saure Reaktion anzeigen, wenn das Karbonat vollständig zersetzt ist, so kann man mit Hilfe der ersten und dritten Gruppe freie Alkalien neben Karbonaten bestimmen. Man titriert zunächst mit einem Indikator der dritten Gruppe bis zur sauren Reaktion, bis also alles freies Alkali gebunden und die Hälfte des kohlensauren Salzes zersetzt ist; darauf bestimmt man mit einem In-

CO₂.

dikator der ersten Gruppe die Gesamtalkalinität. Braucht man für die erste Titrierung b ccm Säure, für die zweite a , so ergibt die Differenz $a - b$ multipliziert mit 2 die Anzahl ccm, welche dem Gehalt an kohlen-saurem Salz entsprechen; aus der Differenz

$$a - 2(a - b) = 2b - a$$

lässt sich der Gehalt an freiem Alkali berechnen.

Ganz in der gleichen Weise kann man den Gehalt an neutralem Alkalikarbonat neben Bikarbonat ermitteln. Mit einem Indikator der ersten Gruppe wird zunächst die Gesamtmenge an Karbonat und Bikarbonat bestimmt; dann titriert man mit einem Indikator der dritten Gruppe bis zur sauren Reaktion. Im ersten Falle seien a ccm, im zweiten b ccm Normalsäure verbraucht worden. Es entspricht alsdann die Differenz $(a - b) \times 2$ dem Gehalt an neutralem Karbonat, die Differenz $2b - a$ dem Gehalt an Bikarbonat ¹⁾.

Diesen titrimetrischen Bestimmungen haften aber folgende Fehler an:

Die Ermittlung der Gesamtalkalinität ist etwas unsicher, weil in Gegenwart der Kohlensäure der Neutralisationspunkt nicht absolut scharf beobachtet werden kann; man kann übrigens diesen Fehler vermeiden, wenn man die Kohlensäure durch Erhitzen austreibt und nach dem Erkalten titriert.

Eine Titrierung von kohlen-saurem Salz mit Hilfe eines Indikators der dritten Gruppe ist nur mit Schärfe auszuführen, wenn die Kohlensäure auch thatsächlich bis zur Bildung des Bikarbonates vollständig absorbiert wird. Dies ist aber nicht der Fall, wenn die zu titrierende Lösung viel kohlen-saures Salz enthält. Man wird in diesem Falle überhaupt am besten thun, wenn man einmal direkt die Gesamtalkalinität bestimmt, dann eine andere Portion mit Chlorbaryum versetzt, bis zu einem bestimmten Volum auffüllt und nunmehr in einem aliquoten Teil des Filtrates die Menge des Alkalis misst. Die letzte Titration ergibt den Gehalt an freiem Alkali, die Differenz dieser und der ersten den Gehalt an Karbonat.

Der Punkt, bei welchem alles Karbonat in Bikarbonat übergeführt ist, zeigt sich, selbst wenn sämtliche Kohlensäure absorbiert war, nicht sehr scharf, da das Bikarbonat auch auf die Indikatoren der dritten Gruppe, wenn auch nur in geringem Masse, alkalisch reagiert.

¹⁾ Hat man freie Kohlensäure neben Bikarbonat zu bestimmen, so ist die massanalytische Methode zu verwerfen.

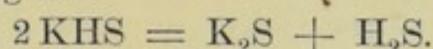
Schliesslich hat man auch auf die auf Seite 15 erörterten hydrolytischen Differenzen Rücksicht zu nehmen.

Frisch gefällter kohlenaurer Kalk reagiert ebenso wie die Alkalikarbonate basisch; nach dem Erhitzen aber wird die Reaktion neutral. Kohlenaurer Baryt dagegen reagiert neutral, einerlei, ob er frisch gefällt ist oder einige Zeit steht oder ob er heiss gefällt wurde.

Ähnlich wie Kohlensäure und Karbonate verhalten sich Schwefelwasserstoff bzw. die Sulfide. Die neutralen Sulfide vom Typus M_2S reagieren auf die Indikatoren der dritten Gruppe basisch, die sauren Sulfide vom Typus MHS neutral. Ein Übergang in basisch bzw. sauer findet also statt, wenn die Hälfte des H_2S gebunden bzw. die Hälfte des Sulfides zersetzt ist. Unter Zuhilfenahme eines Indikators der ersten Gruppe kann man so neutrale Sulfide neben den einfach sauren Sulfiden bestimmen, ferner neutrale Sulfide neben freiem Alkali. Zur Berechnung dienen die bei den Karbonaten angeführten Gleichungen.

 H_2S .

Hat man unter Anwendung eines Indikators der dritten Gruppe die neutralen Sulfide in die einfach sauren Salze übergeführt, so zeigt die Lösung nur kurze Zeit saure Reaktion. Nach einigen Sekunden geht sie wieder in alkalisch über, und zwar beginnt diese Farbenänderung von der Oberfläche der Flüssigkeit her. Es ist anzunehmen, dass das saure Sulfid an der Luft H_2S verliert und in neutrales Sulfid übergeht:



Selbstverständlich lässt sich auch die Gesamtmenge der Alkalinität in Sulfidlösungen bestimmen, wenn man eine abgemessene Menge Säure im Überschuss zugiebt, den Schwefelwasserstoff auskocht und nach dem Erkalten mit Lauge zurückmisst. Man hat aber dabei zu berücksichtigen, dass es sehr schwierig ist, aus einer Lösung freien Schwefelwasserstoff durch Erhitzen vollständig zu verjagen, und dass beim Erhitzen Schwefelwasserstoff sich leicht unter Abscheidung von Schwefel oxydiert, der dann wieder beim Zurücktitrieren mit Alkali gelöst wird und mit in Rechnung kommt.

Ferner werden viele Farbstoffe durch Schwefelwasserstoff zerstört.

Polysulfide lassen sich mit einiger Sicherheit überhaupt nicht titrieren. Die Menge des Alkalis bestimmt man am sichersten, wenn man einen Überschuss an Säure zugiebt, längere Zeit kocht, filtriert

1) Es ist selbstverständlich, dass man alle diese Methoden nur in Abwesenheit von Ammonsalzen benutzen kann.

und dann den Überschuss an Säure im Filtrat bestimmt. Am besten giebt man den Indikator erst nach dem Kochen und Filtrieren hinzu.

SO₂.

Die schwefligsauren Salze vom Typus M₂SO₃ reagieren auf die Indikatoren der dritten Gruppe neutral, die sauren schwefligsauren Salze sauer. Man kann daher mit Lauge die Gesamtmenge der schwefligen Säure und die Hälfte der im sauren Salz enthaltenen ohne weiteres titrieren. Mit Hilfe eines Indikators der ersten Gruppe ist man imstande, die Menge an neutralem Salz neben dem einfach sauren Salz zu bestimmen. Der Übergang aus sauer in basisch ist jedoch nicht sehr scharf, da die sauren schwefligsauren Salze nicht genügend ausgesprochenen Säurecharakter besitzen.

Am meisten eignet sich von der dritten Gruppe hier Rosolsäure (s. d.), und zwar unter Anwendung von stärkeren Titrierflüssigkeiten ($\frac{1}{1}$ normal).

P₂O₅.

Freie Phosphorsäure und die zweifach sauren Phosphate reagieren sauer auf die Indikatoren der dritten Gruppe, die einfach sauren Phosphate neutral, die neutralen Salze basisch. Bei Titrierung freier Phosphorsäure oder zweifach saurer Salze findet also Umschlag in alkalisch statt, wenn sämtliche Phosphorsäure in Form des einfach sauren Phosphates vorhanden ist, und der nächste Tropfen Lauge die Bildung des neutralen phosphorsauren Salzes veranlasst. Hat man lösliche Alkaliphosphate zur Untersuchung, so lässt sich also unter Anwendung eines Indikators der ersten und eines der dritten Gruppe ein etwaiger Gehalt an freier Phosphorsäure, an einfach-zweifach saurem und neutralem Phosphat ermitteln. Man titriert zunächst mit Lauge unter Benutzung eines Indikators der ersten Gruppe bis zum Umschlag in alkalisch, dann mit einem Indikator der dritten Gruppe und erfährt so den Gehalt einerseits an freier Phosphorsäure, andererseits an zweifach saurem Salz. Ist neben dem letzteren einfach saures Salz in Lösung, so ergibt eine Titration mit Lauge unter Anwendung eines Indikators der dritten Gruppe den Gehalt an zweifach saurem Salz; findet sich neutrales Salz neben dem einfach sauren Salz, so erfährt man die Menge an neutralem Salz durch Titrierung mit Säure. Aus der jeweils verbrauchten Menge Lauge bzw. Säure lässt sich der Gehalt an freier Phosphorsäure bzw. der sauren und neutralen Phosphate leicht berechnen.

Auch bei diesen Titrierungen erhält man nur dann scharfe Übergänge, wenn man mit stärkeren Titrierflüssigkeiten arbeitet (am besten $\frac{1}{1}$ normal).

Diese an sich einfachen Verhältnisse werden etwas komplizierter, wenn man eine Lösung phosphorsaurer alkalischer Erden zu titrieren hat, da die einfach sauren Salze dieser Elemente unlöslich sind und den Punkt, bei welchem alles zweifach saure Salz in das einfach saure übergegangen ist, schwer erkennen lassen. Enthalten die Lösungen ausser den phosphorsauren alkalischen Erden noch andere Salze dieser Basen z. B. CaCl_2 , so tritt alkalische Reaktion auf einen Indikator der dritten Gruppe erst dann ein, wenn das einfach saure Salz vollständig in das neutrale übergegangen ist. Ist nämlich kein zweifach saures Salz mehr vorhanden, so wirkt die nunmehr weiter zugesetzte Menge an Alkali auf CaCl_2 , indem es daraus die Base $\text{Ca}(\text{OH})_2$ frei macht; diese tritt aber mit dem einfach sauren phosphorsauren Salz zu neutralem Salz zusammen. Alkalische Reaktion ist daher erst dann zu bemerken, wenn sämtliche Phosphorsäure in Form des dreibasisch phosphorsauren Salzes ausgefällt ist.

Von dieser Thatsache macht man bei Untersuchung von Düngemitteln (Superphosphaten) Gebrauch, wenn der Gehalt an $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ bestimmt werden soll. Man fügt zu dem wässrigen Auszug des Düngemittels neutrales Chlorcalcium und titriert zunächst unter Anwendung von Methylorange mit Lauge, bis der Umschlag in gelb erfolgt ist; dann fügt man zu derselben Lösung Phenolphthalein und titriert soweit, bis deutliche Rotfärbung auftritt. Die Hälfte der zuletzt gebrauchten Lauge entspricht dem Gehalt an $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Borsäure reagiert zwar auf einen Indikator der dritten Gruppe sauer, jedoch lässt sie sich in wässriger Lösung nicht titrieren, da der Übergang in alkalisch nur sehr allmählich und unscharf erfolgt. Eine Bestimmung ist aber wohl möglich, wenn man die wässrige Lösung der Borsäure mit Glycerin versetzt (vgl. unter Phenolphthalein Seite 102).

Während die chromsauren Salze vom Typus M_2CrO_4 sich gegen einen Indikator der dritten Gruppe neutral verhalten, lassen sich freie Chromsäure und die sauren Chromate recht wohl titrieren (vgl. Seite 100).

Die Titrierung der Basen mit Hilfe der Indikatoren der dritten Gruppe ist eine sehr beschränkte, da die Salze derselben durch Wasser zu leicht hydrolytisch gespalten werden. Während die freien Basen der fixen Alkalien und der alkalischen Erden den Umschlag noch mit Sicherheit erkennen lassen, ist eine scharfe Titration von Ammoniak nicht ausführbar, noch weniger von organischen Basen. Gegenwart von Ammonsalzen erlaubt die Anwendung eines Indikators der dritten Gruppe auch bei Bestimmung starker Basen nicht.

 B_2O_3 . CrO_3 .

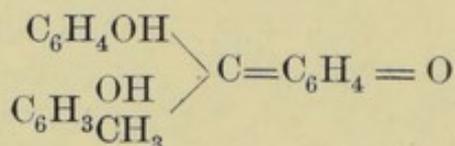
Basen.

Zn, Fe,
Al, Cr.

Salze, in welchen eine schwächere Base mit einer starken Säure verbunden ist, mineralsaure Zink-, Thonerde-, Eisen- und Chromoxydsalze, reagieren ausgesprochen sauer auf einen Indikator der dritten Gruppe. Man benutzt diese Thatsache häufiger zur Titrierung von Zink- und Thonerdesalzlösungen.

Da die schwächeren organischen Basen auf die Indikatoren der dritten Gruppe neutral oder fast neutral reagieren, so kann man dieselben in ihren mineralsauren Salzen ebenso titrieren wie die Thonerde- und Zinksalze.

Rosolsäure. $C_{20}H_{16}O_3$



Rosolsäure, auch Korallin genannt, entsteht durch Kochen der Diazoverbindung des Rosanilins mit Wasser, ferner durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Schwefelsäure. Sie bildet unschmelzbare grün glänzende Krystalle, die fast unlöslich in Wasser sind und sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig mit orangeroter Farbe lösen.

Darstellung des Indikators. Man löst 0,5 g Rosolsäure in 50 ccm Alkohol und fügt 50 ccm Wasser hinzu.

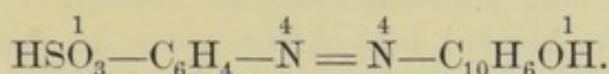
Eigenschaften des Indikators. Reines Wasser wird durch den Indikator schwach gelb gefärbt; mit Alkali wird er schön rosa-rot, mit Säuren bleibt er unverändert. Bei künstlicher Beleuchtung ist der Farbenwechsel undeutlich. Die Schärfe des Farbenüberganges von schwach gelb nach rot wird bei Titrierungen in Gegenwart der neutralen mineralsauren Salze der fixen Alkalien und alkalischen Erden nicht beeinflusst. Dagegen vermindern Ammonsalze die Schärfe des Umschlages. Freie schweflige Säure wirkt auf den Farbstoff nicht störend, wohl aber schwefligsaures Salz. Es ist diese Thatsache für die Bestimmung der schwefligen Säure und ihrer Salze von Wichtigkeit.

Anwendung des Indikators. Rosolsäure eignet sich in der Alkalimetrie nur zur Bestimmung von starken Basen, für schwächere Basen ist sie nicht brauchbar. Ammoniak kann nur dann titriert werden, wenn es in ganz verdünnten Lösungen in geringen Mengen vorhanden ist. In Gegenwart grösserer Mengen von Ammonsalzen ist der Indikator gleichfalls unbrauchbar.

Dagegen eignet sich Rosolsäure zur Bestimmung von Säuren und ist für die Titrierung schwächerer Säuren — speziell organischer Säuren — zu empfehlen.

Schweflige Säure lässt sich mit Hilfe dieses Indikators sehr gut titrieren, falls die benutzte Normallauge nicht zu schwach ist. Der Farbumschlag ist um so schärfer, je weniger schwefligsaure Salze in Lösung sind, je geringer also die Menge der zu titrierenden schwefligen Säure ist. In der Nähe des Neutralisationspunktes hat man, besonders, wenn nur wenig schweflige Säure zur Titration kommt, die neutralisierende Lauge sehr vorsichtig zuzugeben, da sich die rote Farbe der alkalischen Lösung aus gelb ganz langsam entwickelt und, ohne dass man mehr Lauge zugiebt, aus schwach rosafarben in intensiv rot übergeht. Enthält die Lösung viel schwefligsaure Salze, so kommt die Rötung erst bei relativ grösserem Überschuss von Lauge deutlich zum Vorschein. Man nimmt am besten die erste eben schwach auftretende Rötung als Neutralisationsfarbe an.

Tropäolin 000. $C_{16}H_{11}ON_2SO_3H$.



Tropäolin 000 oder Orange I ist die Monosulfosäure des Azobenzol- α -Naphtols. Es entsteht durch Einwirkung der p. Diazobenzolsulfosäure auf α -Naphtol. Die freie Säure bildet fast schwarze grünschillernde Blättchen. Die Alkalisalze der Säure sind orange-gelb, färben sich aber in wässriger Lösung durch einen Überschuss an Alkali intensiv rot — ein charakteristischer Unterschied von den entsprechenden β -Naphtolfarbstoffen, welche durch überschüssiges Alkali nicht verändert werden.

Darstellung des Indikators. Man bereitet sich eine kalt gesättigte wässrige Lösung des Farbstoffs und versetzt die zu titrierende

Lösung jeweils mit gerade soviel Indikator, dass dieselbe schwach gefärbt erscheint.

Eigenschaften des Indikators. Tropäolin 000 ist in neutralen Lösungen orangefarben; mit Säuren bleibt es unverändert, mit Alkalien wird es rosenrot. Für die Eigenschaft des Tropäolins als Indikator ist die Sulfogruppe unwesentlich. Wie bei Methylorange die schwach basische $N(CH_3)_2$ -Gruppe die für den Indikator wichtige salzbildende Gruppe ist, ist es hier das Hydroxyl, das in seinem Säurecharakter höchstens etwas durch die Sulfogruppe verstärkt wird. Wäre die letztere wesentlich, so könnte Tropäolin nicht zur dritten Gruppe der Indikatoren gehören, und seine rotgefärbten Salze würden weniger leicht hydrolysierbar sein.

Anwendung des Indikators. Tropäolin eignet sich zur Bestimmung starker Basen und starker wie schwacher Säuren; es findet jedoch wenig Verwendung.

Curcuma.

Die Curcuma, der Wurzelstock von *Curcuma longa* und *Curcuma viridiflora*, enthält einen gelben schwach sauren Farbstoff, das Curcumin $C_{14}H_{14}O_4$? Man gewinnt denselben aus der Wurzel durch Extraktion mit Äther, nachdem man dieselbe mittelst Schwefelkohlenstoffs oder Destillation mit Wasserdämpfen von dem ätherischen Öl befreit hat. Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus Äther oder Benzol gereinigt. Es bildet orangegelbe, bei 178° schmelzende Prismen, die sich wenig in Wasser, etwas leichter in Benzol, leicht in Alkohol und Äther sowie in Fetten und fetten Ölen lösen. Trotz seiner geringen Lichtbeständigkeit findet es ausgedehnte Anwendung in der Färberei und dient namentlich zum Nuancieren roter, auf Baumwolle fixierter Farbstoffe.

Darstellung des Indikators. Man löst zur Herstellung des Indikators entweder 0,5 g des nach obiger Vorschrift gereinigten Curcumins in 100 ccm Alkohol auf oder zieht die vom ätherischen Öl befreiten Wurzelknollen mit Alkohol aus. Da dieselben aber noch einen in Wasser und Alkohol löslichen, gegen Alkalien unempfindlichen Farbstoff enthalten, so weicht man am besten die ganzen Wurzelknollen in Wasser ein, giesst dieses mehrmals ab, so lange es noch gefärbt ist, und trocknet die Wurzelknollen im Dunklen.

5 g dieser getrockneten und gepulverten Knollen werden in der Wärme mit 100 ccm 96 %igen Alkohols extrahiert.

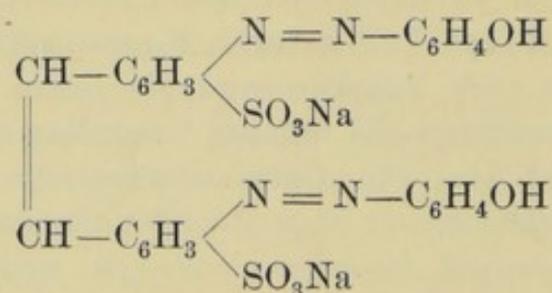
Eigenschaften des Indikators. Curcumatinktur bleibt mit Säuren unverändert, mit Alkalien wird sie braun. Ein grösserer Überschuss an Basen färbt die anfangs dunkelbraune Lösung hellbraun. Daher wird eine mit Curcumatinktur versetzte alkalische Lösung beim Neutralisieren anfangs dunkler, um dann in der Nähe des Neutralisationspunktes wieder in braungelb und beim Neutralisationspunkt in reingelb umzuschlagen.

Die Neutralsalze der fixen Alkalien und alkalischen Erden sind ohne Einfluss auf die Schärfe der Titrierung, ebensowenig stören schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und salpetrige Säure. Bez. des Ammoniaks und der Ammonsalze siehe Seite 91.

Anwendung des Indikators. Curcumatinktur wird als Indikator wenig benutzt. Für seine Verwendbarkeit gilt dasselbe wie für Phenolphthaleïn, welches aber vor Curcuma den Vorzug eines schärferen Reaktionsumschlages hat.

Dagegen wird Curcumapapier sehr häufig als Reagenzpapier für Basen und Borsäure angewandt. Curcuma ist ein ausgezeichnetes Reagenz auf Borsäure. Befeuchtet man das Papier mit einer Lösung dieser Säure oder einer salzsauren Lösung eines borsauren Salzes und trocknet vorsichtig, so dass sich keine Borsäure verflüchtigen kann, so nimmt das Papier bei dem Trocknen eine rotbraune Farbe an. Man kann diese Färbung leicht von der durch Alkalien hervorgerufenen Bräunung unterscheiden, wenn man das Papier mit etwas Salzsäure befeuchtet. Ist keine Borsäure zugegen, so geht die braune Farbe in gelb über, bleibt jedoch bei Gegenwart von Borsäure bestehen. Mit Alkalien geht die durch Borsäure erzeugte rotbraune Farbe zunächst in blau, dann in schmutziggrau über.

Eine ähnliche, aber etwas schwächere braune Farbe erzeugen Uransalze auf Curcumapapier. Dieselbe ist beständig gegenüber verdünnten schwachen Säuren, verschwindet indes auf Zusatz freier Mineralsäuren und eines grösseren Überschusses an freier Essigsäure. Die braune Farbe geht beim Betupfen mit einer verdünnten Lösung von kohlen saurem Natron in violett schwarz über, das durch Zusatz von Salzsäure wieder in die ursprüngliche gelbe Farbe des Curcumapapieres verwandelt wird, während die durch Borsäure hervorgerufene braune Farbe mit kohlen saurem Natron blauschwarz wird, auf Zusatz von Salzsäure aber wiederkehrt.

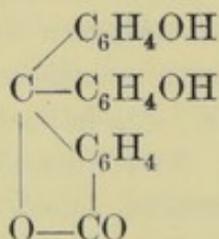
Curcumin W. $C_{26}H_{18}O_2N_4(SO_3Na)_2$.

Curcumin W, auch Brillantgelb genannt, entsteht durch Diazotierung von Diamidostilbendisulfosäure und Verkuppelung der Tetrazoverbindung mit Phenol.

Curcumin löst sich in Wasser mit grünlich gelber Farbe, die auf Zusatz verdünnter Säuren unverändert bleibt, mit Alkalien nelkenrot wird. Mit stärkeren Säuren giebt der Farbstoff eine blaue Fällung.

Zur **Herstellung des Indikators** löst man 0,2 g in 100 ccm Wasser.

Curcumin hat, was die Art des Farbumschlags anbelangt, viele Ähnlichkeit mit Curcumafarbstoff und dürfte letzterem vorzuziehen sein, da er als Indikator leichter darzustellen ist und ihn an Schärfe des Umschlags übertrifft.

Phenolphthaleïn. $C_{20}H_{14}O_4$.

Phenolphthaleïn entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von 5 Teilen Phthalsäureanhydrid und 10 Teilen Phenol mit 4 Teilen konz. Schwefelsäure auf 115—120°. Die Reaktion verläuft nicht quantitativ. Es entstehen dabei viele Nebenprodukte, welche die vorzüglichen Eigenschaften des Phenolphthaleïns als Indikator schwächen. Zur Reinigung desselben kocht man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus, löst den Rückstand in verdünnter Natronlauge und fällt das

Phenolphthalein aus dieser Lösung durch Essigsäure und etwas Salzsäure. Der so gereinigte Körper ist ein fast weisses krystallinisches Pulver, das in Alkohol leicht löslich ist und gegen 250° schmilzt.

Darstellung des Indikators. Man löse 1 g reines Phenolphthalein in 100 ccm 96⁰/₁₀igen Alkohols. Die für gewöhnlich angegebene Konzentration, wonach man 1 g in 30 ccm Alkohol löst, ist etwas stark genommen; sie entspricht jedenfalls den Verhältnissen, unter welchen Phenolphthalein noch im Zustande ungenügender Reinheit in den Handel kam. Phenolphthalein ist auch als sog. „rotes“ Phenolphthalein häufiger in Gebrauch. Dieser Indikator wird hergestellt, indem man 20 ccm Wasser mit 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1 g in 30 ccm 96⁰/₁₀igen Alkohols gelöst) versetzt und dazu 0,3 ccm ¹/₁₀ Normallauge fliessen lässt. Diese rote Phenolphthaleinlösung ist nicht sehr haltbar und muss daher vor Gebrauch jedesmal neu bereitet werden. Sie kommt hauptsächlich zur Verwendung, wenn man die Acidität einer gefärbten Flüssigkeit bestimmen will, welche die Benutzung des Indikators ihrer Färbung wegen nicht gestattet. Man giebt in diesem Falle am besten auf eine Porzellanplatte, welche eine Anzahl kleiner Vertiefungen enthält, einzelne Tropfen der Indikatorlösung und verrührt dieselben jeweils mit einem Tropfen der zu titrierenden Flüssigkeit. Der Neutralpunkt ist erreicht, wenn die rote Farbe nicht mehr schwindet.

Rotes
Phenol-
phthalein.

Eigenschaften des Indikators. In neutralen Lösungen ist Phenolphthalein farblos; mit Alkali färbt sich die Lösung intensiv rot und wird auf Zusatz von Säuren wieder farblos. Der Übergang in rot ist bei fixem Alkali oder alkalischen Erden sehr gut zu erkennen, leidet aber an Schärfe, wenn der Indikator durch harzige Substanzen, welche sich bei der Darstellung des Phenolphthaleins nebenher bilden, verunreinigt ist. Das Auftreten der roten Farbe bei acidimetrischen Bestimmungen ist dann kein plötzliches, sondern durchläuft eine ganze Stufenleiter, so dass man zweifelhaft bleibt, ob man das erste Auftreten der schwachen Rotfärbung oder die gesättigte Färbung als Endpunkt der Titration annehmen soll. Gegenwärtig befindet sich Phenolphthalein allerdings in genügender Reinheit im Handel. Man wird aber immerhin gut thun, dasselbe auf die Schärfe der eintretenden Rotfärbung hin zu prüfen.

Der Übergang aus rot in farblos ist im allgemeinen auch bei Benutzung reinen Phenolphthaleins nicht so scharf wie aus farblos in rot. Der Umschlag erfolgt allmählich aus intensiv rot durch rosafarben in farblos; hat man den Neutralpunkt nahezu erreicht, dann

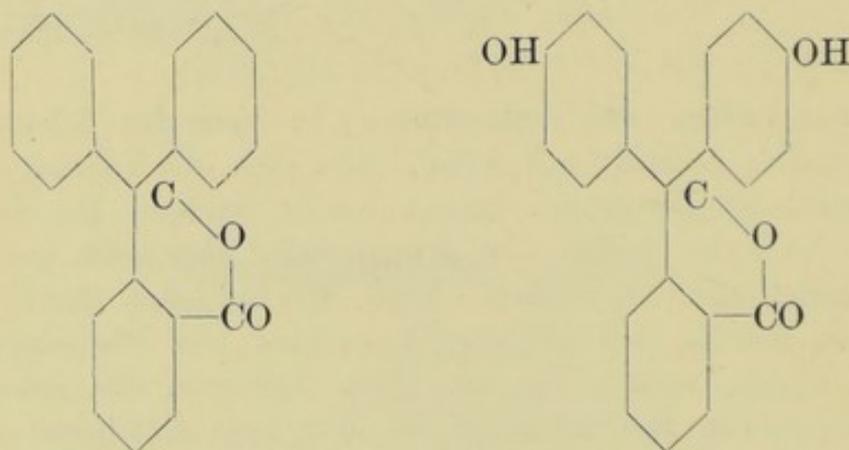
ist die rote Farbe so schwach geworden, dass man sie nur mit Mühe erkennen kann.

Es sei hier daran erinnert, dass eine Normallösung, welche mit Hilfe von Methylorange oder Kongorot eingestellt wurde, auf Phenolphthalein nur dann stimmt, wenn in Gegenwart von wenig Wasser titriert wird.

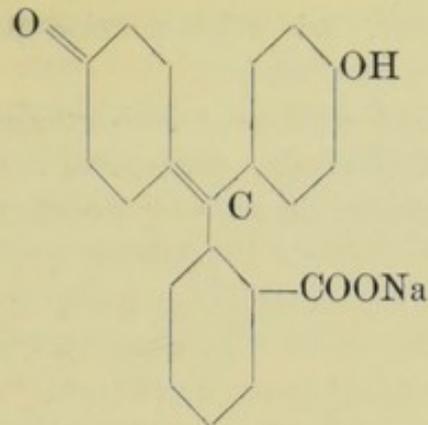
Stärkere Alkalilaugen lassen die rote Farbe des Indikators nicht zum Vorschein kommen; es findet offenbar Zerstörung des Moleküls statt, da auch beim Verdünnen mit Wasser die Rötung nicht auftritt. Die Neutralsalze der fixen Alkalien und alkalischen Erden stören die Beobachtung des Neutralisationspunktes nicht. Ammonsalze machen selbstverständlich die Erkennung desselben sehr unsicher.

Künstliche Beleuchtung lässt den Umschlag aus farblos in rot ganz gut erkennen. Ebenso kann man auch, ohne die Genauigkeit des Resultates zu beeinflussen, in der Wärme titrieren, wobei man selbstverständlich berücksichtigen muss, dass der Titer der Säure bezw. Lauge nicht mit dem in der Kälte festgestellten Titer übereinstimmt (vergl. Seite 29).

Phenolphthalein ist ein Dioxyphthalophenon



Der in der gezeichneten Formel gegebene Laktoncharakter kommt wahrscheinlich nur dem Phenolphthalein, nicht aber seinen Salzen zu. Weder Phthalophenon noch seine aus den Phenolen entstehenden einfachen Hydroxylderivate sind gefärbt. In den gefärbten Salzen des Phenolphthaleins muss sehr wahrscheinlich eine Spaltung des Laktonringes angenommen werden, entsprechend der Formel



Aus den Salzen entsteht durch Behandlung mit Hydroxylamin ein Oxim, eine Thatsache, welche deutlich für die Chinonnatur spricht.

Anwendung des Indikators. Phenolphthalein ist der brauchbarste und beliebteste Indikator der dritten Gruppe. Seine Vorzüge vor den anderen Gliedern der dritten Gruppe sind auf die einfache Art seiner Darstellung und vor allem auf die grosse Schärfe begründet, mit welcher der Umschlag aus farblos in rot angezeigt wird. Selbstverständlich erfährt seine Anwendbarkeit dieselbe Beschränkung wie die Indikatoren der dritten Gruppe überhaupt (vergl. Seite 86—92).

Demgemäss eignet sich Phenolphthalein zur Titration von starken Basen — NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, während es für Ammoniak und schwächere Basen nicht zu brauchen ist.

Vornehmlich aber dient es zur Bestimmung von Säuren und speziell schwachen Säuren. Die sauren Phosphate, der Schwefelwasserstoff, die Kohlensäure, Chromsäure und die organischen Säuren werden bei acidimetrischen Bestimmungen fast ausschliesslich mit Hilfe von Phenolphthalein titriert (vergl. hierzu Seite 87—91). Zu den l. c. angeführten, für die Indikatoren der dritten Gruppe gültigen Regeln, sei für Phenolphthalein speziell noch folgendes angegeben:

Bei der Titrierung der sauren Phosphate nimmt man für ge-^{Phosphate.}wöhnlich an, dass die rote Farbe des Phenolphthaleins auftritt, sobald sämtliches zweifach saure Salz in das einfach saure Salz vom Typus M₂HPO₄ übergeführt ist. Ganz richtig ist diese Annahme nicht, da die Alkalisalze vom Typus M₂HPO₄ auch im reinsten Zustand schwach basisch auf Phenolphthalein reagieren. Der Übergang nach rot tritt daher früher ein, als es der vollständigen Überführung der Phosphate in die einfachen sauren Salze entspricht. Es erscheint zunächst eine ganz schwache Rotfärbung, die allmählich an Intensität bis zu einem gewissen Grade zunimmt. Man wählt dann als Neu-

tralisationspunkt den Punkt, bei welchem eine Steigerung der Rotfärbung nicht mehr beobachtet wird.

Karbonate.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei der Titration der kohlensauren Alkalien vor. Der Übergang aus rot in farblos soll erfolgen, wenn alles Monokarbonat in Bikarbonat übergegangen ist. Tatsächlich reagiert auch das reinste Bikarbonat schwach alkalisch auf Phenolphthalein, wohl infolge einer Dissociation des Salzes in Monokarbonat und Kohlensäure. Der Übergang aus rot in farblos ist daher nicht plötzlich, sondern ganz allmählich. Als Neutralpunkt hat man den Moment anzusehen, bei welchem eben eine deutliche Schwächung der Rötung bemerkbar ist.

Chromsäure.

Freie Chromsäure und die sauren Chromate reagieren auf Phenolphthalein sauer; ein Umschlag nach rot findet statt, wenn alle Chromsäure in das neutrale Chromat übergeführt ist. Da das saure chromsaure Kali sehr leicht rein zu erhalten ist und sich unverändert aufbewahren lässt, so hat man dasselbe als Titersubstanz für alkalimetrische Normallaugen vorgeschlagen. Man versetzt ein abgemessenes Quantum einer Bichromatlösung von bekanntem Gehalt so lange mit Lauge, bis die rote Farbe des Phenolphthaleins dauernd hervortritt. Für Einstellung von Normallösungen ist diese Methode jedoch nicht zu empfehlen. Einmal ist der Übergang von gelb in rot nicht so scharf, wie man es bei Titerstellungen unbedingt verlangen muss, ferner kann man sich über den Neutralpunkt täuschen, weil in der Nähe desselben, ehe er erreicht ist, die rote Farbe des Phenolphthaleins vorübergehend auftritt, um nach einigen Sekunden wieder zu verschwinden.

Organische Säuren.

Über die Bestimmung der organischen Säuren im allgemeinen ist zu den Angaben auf Seite 86 und 87 wenig hinzuzufügen. In der Nahrungsmittelchemie findet Phenolphthalein z. B. Anwendung bei der Bestimmung der Gesamtacidität der Milch und des Bieres (rotes Phenolphthalein), ferner bei der Titrierung der freien Fettsäuren, bei der Ermittlung der Verseifungszahl und der Bestimmung der flüchtigen Säuren. Zur Titrierung der Milch werden 50 ccm derselben mit 2 ccm einer 2 0/0 igen alkoholischen Lösung von Phenolphthalein versetzt und mit $\frac{1}{4}$ Normalnatron- oder barytlaug titriert, bis eben Rotfärbung auftritt. Die verbrauchten ccm Lauge geben die Säuregrade an.

Milch.

Bier.

Bei der Bestimmung der Acidität des Bieres vertreibt man zunächst durch Schütteln und gelindes Erwärmen die Kohlensäure, dann titriert man mit Natronlauge, bis eine der Flüssigkeit entnommene Probe rote Phenolphthaleinlösung nicht mehr entfärbt.

Zur Ermittlung des Gehaltes an freien Säuren in Fetten (des Fettsäuren. Ranzigkeitsgrades) muss das betr. Fett in Äther und Alkohol gelöst werden; man hat dann jeweils durch einen blinden Versuch zu konstatieren, wie viel Alkali von der angewandten Menge Äther und Alkohol bis zur Rotfärbung des Phenolphthaleins verbraucht wird. Diese Menge ist von der bei der Titration der Fettsäuren verbrauchten Gesamtmenge an Alkali in Abzug zu bringen.

Bei der Bestimmung der Verseifungszahl von Fetten hat man ebenfalls einen blinden Versuch auszuführen, indem man die Menge Säure ermittelt, welche der zur Verseifung angewandten alkoholischen Kalilauge entspricht.

Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren geschieht meist in Gegenwart einer grösseren Menge Wasser. Um die durch die Hydrolyse bedingten Unsicherheiten der Titrierung zu vermeiden, muss man entweder den Titer der Lauge in Bezug auf die gerade zu titrierende Menge Flüssigkeit speziell bestimmen oder durch einen blinden Versuch feststellen, wie viel Lauge nötig ist, um eine mit Phenolphthalein versetzte gleiche Menge Wassers rot zu färben. Diese Menge ist dann abzuziehen.

Wie die freien Säuren oder die sauren Salze reagieren auch diejenigen Neutralsalze sauer auf Phenolphthalein, bei welchen eine Mineralsäure mit einer schwachen Base verbunden ist. Hierhin gehören Thonerde-, Zink-, Eisenoxyd- und Chromoxydsalze.

Auf dieser Eigenschaft beruht eine einfache Titriermethode von Al₂O₃, ZnO. Thonerde- und Zinksalzen, die jedoch nur dann mit einiger Schärfe durchführbar ist, wenn die Lösung dieser Salze verdünnt ist. Man versetzt die Lösung des mineralischen Thonerde- oder Zinksalzes, welche selbstverständlich frei von Eisen, Chrom, Blei, Zinn sein muss, mit einem Überschuss von Normalnatronlauge, erhitzt zum Sieden und titriert mit Normalsalzsäure bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins zurück. Enthält die Lösung der Thonerde- oder Zinksalze freie Mineralsäure, so ist dieselbe unter Anwendung von Methylorange vor Zugabe der Normallauge zu neutralisieren. Meist kommt es vor, dass die entfärbte Lösung sich nach kurzer Zeit wieder rötet, weil durch die ausfallende Thonerde und das Zinkoxydhydrat Alkali mitgerissen wird, das nur sehr allmählich wieder in Lösung geht. Die Titration ist daher erst beendet, wenn die Flüssigkeit zwei bis drei Minuten hindurch farblos bleibt.

Da man bei diesen Bestimmungen aus alkalischer Lösung nach sauer und dazu in der Wärme titriert, so hat man den für diesen Fall besonders festgestellten Titer zu benutzen.

Sind die Thonerde- oder Zinksalzlösungen durch Verunreinigungen stark gefärbt, so kann man die Bestimmung indirekt ausführen, indem man nach Zugabe eines abgemessenen Überschusses von Natronlauge Chlorammonium zusetzt und destilliert. Das dem Überschuss an Lauge entsprechende Ammoniak wird in Säure aufgefangen und titriert.

Basen.

Phenolphthaleïn ist auch zur Titrierung der mineralischen Salze der organischen Basen empfohlen worden. Pyridin, die Picoline und Lutidine, auch die schwächeren Aminbasen, Anilin und die Toluidine, Phenylhydrazin sowie die Alkaloïdbasen, reagieren auf Phenolphthaleïn neutral, so dass man in den Lösungen der mineralischen Salze dieser Basen die Mineralsäure direkt glaubte bestimmen zu können. Das Verfahren lässt jedoch an Genauigkeit manches zu wünschen übrig und ist überhaupt nicht anwendbar, wenn ein Gemenge mehrerer Basen resp. derer Salze vorliegt.

Borsäure.

Borsäure reagiert in wässriger Lösung zwar sauer auf Phenolphthaleïn; sie lässt sich aber mit diesem Indikator ohne weiteres nicht bestimmen, da sich der Übergang in rot nur sehr langsam und unsicher vollzieht. Dagegen tritt die saure Reaktion der Borsäure sehr ausgesprochen in Erscheinung, wenn man der wässrigen Lösung derselben Glycerin zusetzt, dessen Menge sich jeweils nach den Konzentrationsverhältnissen richtet. Diese Thatsache hat man zu einer sehr scharfen und genauen Titriermethode für Borsäurelösungen benutzt¹⁾.

Man stellt dieselben zunächst mit $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure und Methylorange genau auf den Neutralpunkt ein, giebt Glycerin hinzu und titriert mit $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge und Phenolphthaleïn bis zum Auftreten der roten Farbe. Dann fügt man eine neue Menge Glycerin hinzu und beobachtet, ob die rote Farbe bestehen bleibt. Verschwindet dieselbe, so titriert man mit $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge weiter bis zur abermaligen Rotfärbung. Bleibt sie bestehen, so ist genügend Glycerin zugegeben worden. Die Menge des zuzufügenden Glycerins richtet sich nach der Menge des angewandten Borats. Auf je 1,5 g Borat kommen anfänglich je 50 ccm Glycerin. Man giebt dann jedesmal nach dem Auftreten der Rotfärbung 10 ccm Glycerin hinzu und zwar so oft, als die rote Farbe noch schwindet. Die der etwaigen Acidität des Glycerins entsprechende Menge Natronlauge muss bei der Berechnung in Abzug gebracht werden, oder man neutralisiert

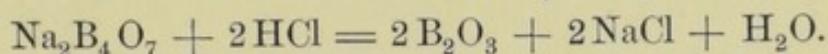
1) Z. f. angew. Chem. 1896, 551 und 1897, 5.

gleich zu Anfang das Glycerin unter Zusatz von Phenolphthalein mit Natronlauge.

Welche Rolle bei diesem Titrierprozess das Glycerin spielt, ist noch nicht aufgeklärt. Vielleicht lässt sich die Bildung eines glycerinborsauren Salzes $B(O_2C_3H_5OH)ONa$ annehmen, entsprechend einer bekannten Manganverbindung $Na_2(C_3H_5)_2MnO_8$, deren Konstitution wahrscheinlich $Mn(OC_3H_5O)_2(ONa)_2$ ist.

Lassen wir das Glycerin unberücksichtigt, so verläuft der Prozess folgendermassen:

I. Neutralisation mit HCl und Methylorange.



II. Neutralisation mit NaOH und Phenolphthalein.



Die verbrauchten ccm $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge mit 0,0175 multipliziert geben die Gramme Borsäure an.

In Wasser unlösliche borsaure Salze bringt man mit einem Überschuss von Salzsäure in Lösung, stellt diese mit Methylorange auf neutral und titriert dann, wie angegeben, mit Natronlauge und Glycerin. Enthält das zu untersuchende Borat Karbonate, so muss nach Zugabe von Salzsäure die Kohlensäure durch Erwärmen am Rückflusskühler ausgetrieben werden, da kohlen-saures Natron sich mit Borsäure unter Bildung von $Na_2B_4O_7$ umsetzt, das sich der Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein entzieht.

Flavescin.

Flavescin findet sich häufig im käuflichen Weingeist als Extraktionsprodukt des Holzes der zur Aufbewahrung des Alkohols dienenden Eichenholzfässer. Man bereitet es am vorteilhaftesten durch trockne Destillation von Eichenholz bei verhältnismässig niedriger Temperatur unter Durchsaugen von mit Wasserdämpfen gesättigter Luft und nachfolgender Reinigung der Destillationsprodukte¹⁾.

Flavescin bildet bei 40—50° getrocknet eine zähe durchsichtige schwach bräunlich gefärbte Masse, welche sich leicht in Wasser,

¹⁾ Z. anal. Chem. **19**, 1880, 457.

Weingeist und Äther löst. Mit Alkalien wird es intensiv gelb gefärbt, mit Säuren farblos.

Als Indikator findet Flavescin wenig Anwendung, da seine Herstellung zu umständlich ist, und es keine Vorzüge vor Phenolphthaleïn bietet.

α -Naphtholbenzeïn. $C_{54}H_{38}N_5$.

Der Farbstoff entsteht als Reaktionsprodukt der Einwirkung von zwei Mol. α -Naphthol auf ein Mol. Benzotrichlorid. Die an und für sich heftige Reaktion wird durch Zusatz von Benzol gemildert. Nach 24 stündigem Stehen wird die Reaktion durch Erwärmen auf $30-40^{\circ}$ beendigt, und das Benzol und Benzotrichlorid mit Wasserdämpfen übergetrieben. Zur Reinigung des Farbstoffs löst man den Destillationsrückstand in verdünnter Natronlauge, filtriert und säuert mit Salzsäure an. Der sich ausscheidende Farbstoff wird filtriert, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zur **Herstellung des Indikators** werden 0,5 g des getrockneten Farbstoffs in 50 ccm Alkohol gelöst und mit so viel Natronlauge versetzt, dass die Lösung deutlich grün erscheint.

Mit Säuren wird der Indikator orangegelb, mit Basen grasgrün; als Übergangsfarbe tritt olivengrün auf.

Die hydrolysierende Wirkung des Wassers tritt bei diesem Indikator schon sehr deutlich hervor. Versetzt man destilliertes und frisch ausgekochtes Wasser mit einigen Tropfen des stark grün gefärbten Indikators, so geht beim Umrühren des Wassers die grüne Farbe fast momentan in orange über. Ein mit dem Indikator grün gefärbter Wollfaden wird schon beim Abwaschen mit Wasser orange-farben. Bei der Titrierung kohlen-saurer Alkalien zeigt α -Naphtholbenzeïn infolge seiner grösseren Säureempfindlichkeit die neutrale Reaktion des Bikarbonates um einige Tropfen der Titriersäure früher als Phenolphthaleïn an.

IV.

Weniger wichtige Indikatoren.

Im Anschluss an die besprochenen Indikatoren sei noch kurz eine Anzahl solcher aufgeführt, welche in der Praxis wenig Beachtung gefunden haben, entweder weil ihre Herstellung zu langwierig ist, oder weil sie im Vergleich mit den bewährten Indikatoren weder Vorteil noch besonderes Interesse bieten.

Sie sind alphabetisch zusammengestellt, ohne Rücksicht auf ihre Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Gruppe.

Alizarin grün B. Mit Säure rot, mit Alkali grün. Entsteht durch Einwirkung von β -Naphtochinosulfosäure auf 2 Amido-, 1 Naphtol-, 4 Sulfosäure in alkalischer Lösung bei höherer Temperatur. Das Reaktionsprodukt bildet ein schwarzgrünes Pulver, welches sich in Wasser mit schmutziggrüner Farbe löst; von Alkohol wird es mit fleischroter Farbe aufgenommen. Der Indikator zeigt grosse Empfindlichkeit gegen Säuren und ist zur dritten Gruppe zu rechnen.

Alkannin oder Alkannarot. Mit Säure rot, mit Alkali blau. Aus der Wurzel von *Achusa tinctoria* durch Extraktion mit Petroläther gewonnen. Die Lösung wird mit Kalilauge geschüttelt, in welcher sich der Farbstoff mit indigblauer Farbe löst. Die alkalische Lösung wird durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther gereinigt und dann durch einen Strom von Kohlensäure zerlegt. Hierbei scheidet sich das reine Alkannin ab.

Es bildet eine schwarzrote amorphe harzige Masse von metallischem Glanz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Alkanin findet hauptsächlich als Reagenzpapier Verwendung.

Apfelsinentinktur. Mit Säure farblos, mit Alkali gelb. Man extrahiert frische zerschnittene Apfelsinenschalen 24 Stunden lang mit einer geringen Menge absoluten Alkohols. Die alkoholische Lösung kann direkt als Indikator verwendet werden. In grösserer Reinheit erhält man denselben, wenn man die Lösung mit dem gleichen Volum Äther versetzt. Unter dem Äther scheidet sich dann eine schwere gelbe Flüssigkeitsschicht ab, die man nach Entfernung des Äthers als Indikator benutzen kann. Derselbe löst sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit.

Die Tinktur ist nur bei Tageslicht und in farblosen Flüssigkeiten zu verwenden.

Benzaurin. Mit Säure gelb, mit Alkali violett. Entsteht durch Einwirkung von zwei Mol. Phenol auf ein Mol. Benzotrichlorid. Es bildet harte

rote Krusten, die in Wasser schwer löslich sind; von Alkohol und Äther werden sie ziemlich leicht mit gelber Farbe aufgenommen.

Brasilin siehe Rotholz.

Coleïn. Mit Säure rot, mit Alkali gelb. Aus den Blättern und Stengeln von *Colëus Verschafelii* gewonnen. Dieselben werden mit schwach angesäuertem Alkohol angerieben und ausgepresst. Der ausgepresste Saft wird mit kohlen-saurem Baryum geschüttelt, filtriert und eingeengt. Beim Verdampfen des Alkohols scheidet sich das Coleïn aus, das durch abermaliges Lösen in Alkohol und Niederschlagen mit Wasser gereinigt wird.

Coleïn ist eine harzige rötliche Masse, in Wasser schwer löslich, in Alkohol löslich mit roter Farbe.

Cyanin. Mit Säure farblos, mit Alkali blau bzw. rosafarben. Durch Einwirkung von Alkali auf ein Gemisch von Jodalkylverbindungen von Chinolin und Lepidin erhalten.

Der blaue Farbstoff ist wegen seiner Unbeständigkeit schon lange aus dem Handel geschwunden. Zur Prüfung auf Säuren benutzt man eine blaue, zur Prüfung auf Basen eine farblose Cyaninlösung. Zur Herstellung der blauen Flüssigkeit löst man 1 g krystallisiertes Cyanin in 100 Teilen Alkohol, wodurch man eine bis zur Undurchsichtigkeit tief gefärbte Lösung erhält. Die farblose Cyaninlösung gewinnt man durch Mischen von einem Teil der alkoholischen Farbstofflösung mit zwei Raumteilen Wasser, welches 1 mg Schwefelsäure enthält.

Die blaue wie farblose Cyaninlösung wird als ganz ausserordentlich empfindlich gegen Säuren und Basen bezeichnet. Die Empfindlichkeit soll sich auch auf Säuren erstrecken, auf welche die anderen Indikatoren kaum oder nur schwach reagieren (Borsäure, arsenige Säure); andererseits soll die Empfindlichkeit gegen Basen so gross sein, dass Wasser, welches nur 0,000001 g kaustisches Kali enthält, nach kurzer Zeit deutlich violett wird.

Thatsächlich haben neuerdings untersuchte Cyaninproben durchaus nicht diese ausserordentliche Empfindlichkeit gegen Säuren und Basen gezeigt. Dieselbe ist zwar gegen Säuren und Basen ungefähr gleich gross, reicht aber einerseits weder an Phenolphthaleïn, noch andererseits an Methylorange heran. Der Indikator gehört in die zweite Gruppe und dürfte an Empfindlichkeit ungefähr der Lakmustinktur gleichkommen.

Eosin-Methylenblau. Mit Säure blau, mit Alkali rot. Ist ein Gemenge äquivalenter Mengen von Eosin und Methylenblau gelöst in Alkohol. Die blau-violette alkoholische Lösung wird als sehr empfindlich gegen Alkali bezeichnet.

Eupittonsäure oder **Pittakal.** Mit Säure karmoisinrot, mit Alkali blau. Entsteht durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Methylpyrogalloldimethyläther und Pyrogallolmethyläther mit Natronlauge auf 200—220°. Das unreine Produkt scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure aus und wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt. Der Körper bildet orange-gelbe Krystalle, die in Alkohol löslich, in Äther unlöslich sind. Der Indikator ist nicht zu empfehlen.

Guajaktinktur. Mit Säure farblos, mit Alkali gelb. Wird durch Extraktion des Guajakharzes mit Alkohol gewonnen. Die als Indikator dienende Lösung erhält man in grösserer Reinheit, wenn man die alkoholische Lösung des Harzes mit Wasser versetzt, filtriert, das Filtrat einengt und zur grösseren Haltbarkeit mit Alkohol versetzt. Als Indikator hat Guajaktinktur wenig Interesse. Dagegen wird sie infolge ihrer Eigenschaft, sich mit Sauerstoff bzw. Ozon zu

bläuen, zum Nachweis des letzteren benutzt, ebenso auch zum Nachweis solcher Verbindungen, welche unter Bildung niederer Oxydationsstufen oxydierend wirken (Übergang von Cyaniden in Cyanüre).

Guajakol-Diazokörper nach Riegler. Mit Säure gelb-grün, mit Alkali rot. 1,25 g p-Nitroanilin werden mit 50 ccm Wasser und 4 ccm konz. Salzsäure unter Umschütteln bis zur völligen Lösung erwärmt, darauf mit 100 ccm kalten Wassers vermischt und nach dem völligen Erkalten mit einer Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in etwa 30 ccm Wasser versetzt. Diese Lösung von Diazo-*paranitroanilin* wird nun mit einer alkalischen Lösung von Guajakol (1 g in 50 ccm Wasser und 30 ccm 10^o/oiger Natronlauge) gemischt. Zu der Mischung giebt man tropfenweise konz. Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion, filtriert den ausfallenden Farbstoff ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet im Exsiccator über Schwefelsäure. Als Indikator benutzt man eine 0,2^o/oige Lösung des Farbstoffes.

Holunderbeersaft. Mit Säure rot, mit Alkali grün. Wird aus den reifen Beeren des Holunders durch Auspressen gewonnen. Der Indikator steht der Rosolsäure nahe.

Indigblauschwefelsäure. Mit Säure blau, mit kaustischen Alkalien gelb, mit kohlen-sauren Alkalien blau. Der Indikator wird hergestellt, indem man die Lösung des gewöhnlichen Indigos in rauchender Schwefelsäure mit kohlen-saurem Kalk neutralisiert, mit 10 Vol. Wasser verdünnt und filtriert. Die so erhaltene blaue Lösung wird durch kohlen-saure Alkalien nicht verändert, während Kali- und Natronlauge dieselbe gelb färben. Will man letztere neben den Karbonaten bestimmen, so setzt man zu der betreffenden Lösung 1—2 Tropfen der Indikatorlösung und lässt solange Säure zufließen, bis die gelbe Farbe in rein blau übergegangen ist. Für genaue Bestimmungen lässt sich Indigblauschwefelsäure nicht empfehlen, da der Übergang zu allmählich stattfindet.

Lehmann-Petrischer Farbstoff. Mit Säure rot, mit Alkali blau. 5 g Phenol werden unter Abkühlung mit 5 ccm konz. Schwefelsäure gemischt; dieser Mischung werden 20 ccm Nitrosylschwefelsäure (durch Lösen von 5 g salpetrigsaurem Kali in 100 g konz. Schwefelsäure erhalten) tropfenweise zugefügt. Sodann erhitzt man die Mischung auf dem Wasserbade solange auf etwa 80^o, bis die Masse dunkelviolett geworden ist. Nun löst man in konz. Schwefelsäure und giesst die Lösung in etwa 2 Liter Wasser. Hierbei scheidet sich der Farbstoff als dunkelblauvioletter amorpher Körper aus. Man filtriert, wäscht bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion aus und trocknet bei 100^o. Durch Auflösen in Äther wird der Farbstoff gereinigt.

Seiner Darstellung entsprechend hat er viele Ähnlichkeit mit Lakmoïd; jedoch ist er gegen verdünnte Säuren empfindlicher als dieses, was ja natürlich ist, da zu seiner Darstellung Phenol verwandt wurde, während zur Darstellung von Lakmoïd Resorcin benutzt wird.

Luteol oder Chloroxydiphenylchinoxalin. Mit Säure farblos unter Abscheidung des Luteols, mit Alkali gelb. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen wolligen gelblichen Nadeln, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol und in Äther ziemlich leicht löslich sind. Zur Herstellung des Indikators löst man 0,1 g Luteol in 50 Teilen Alkohol und nimmt von dieser Lösung je vier Tropfen auf 50 ccm Flüssigkeit. Der Indikator ist in reinem Zustand ausserordentlich empfindlich gegen Basen und kann zum Nachweis von Spuren freien Ammoniaks benutzt werden, von welchem noch 0,00005 g erkannt werden können. Ein unreines Produkt ist nicht so empfind-

lich und muss daher noch einmal umkrystallisiert werden. Luteol wird zur Bestimmung einzelner Alkaloïde empfohlen.

Malvenextrakt. Mit Säure rot, mit Alkali grün. Wird aus den Blüten der *Althaea rosea* durch Extraktion mit heissem Wasser oder Alkohol gewonnen. Die wässrige Lösung ist violettrot, die alkoholische purpurrot. Als Indikator selten benutzt.

Molybdänsaures Ammon und Ferrocyankalium. Eine Lösung der beiden Salze färbt sich mit wenig Säure rötlich gelb, mit mehr Säure giebt sie eine mehr oder weniger dunkelbraune Färbung resp. Trübung. Die Reaktion tritt nicht nur mit Mineralsäuren sondern auch mit Phosphorsäure, schwefliger Säure und Arsensäure auf. Auf Zusatz von Alkali schwindet die rotgelbe oder dunkelbraune Färbung.

o. Nitrophenol. Mit Säure in starken Verdünnungen farblos, mit Alkali gelb. Wird zur colorimetrischen Härtebestimmung des Wassers empfohlen. 100 ccm desselben werden mit 5 ccm einer o. Nitrophenollösung (1 g auf 5 Liter Wasser) versetzt; zum Vergleich fügt man zu 100 ccm destillierten Wassers gleichfalls 5 ccm der Indikatorlösung und soviel $\frac{1}{100}$ Normal-Kalilauge, bis das destillierte Wasser die gleiche Intensität der Gelbfärbung zeigt wie das zu prüfende Wasser.

Oxyisoxylchinon, früher als **Mesitylenchinon** bezeichnet. Entsteht bei der Destillation von salzsaurem Diamidomesitylen mit Eisenchlorid oder Chromsäure. Die wässrige Lösung des Indikators wird durch Alkalien, auch durch kohlelsauren Kalk, rotviolett.

Perezol. Mit Säure farblos, mit Alkali rotviolett. 0,5 g Pipitzahöinsäure werden in 100 ccm Alkohol gelöst. Der Indikator ist gegen Säuren empfindlich.

Phyllocyanin. Mit Alkali grün, dann gelb, schliesslich schwarz. Wird durch Extraktion von Chlorophyll mit alkoholischem Kali gewonnen. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure neutralisiert filtriert und eingedampft. Das nach dem Verdampfen zurückbleibende Phyllocyanin ist in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe löslich. Zur Herstellung des Indikators versetzt man die blaue Lösung mit ebensoviel Salzsäure, bis sie gerade purpurrot wird. Gegen Alkali sehr empfindlich.

Picraminsäure oder Dinitroamidophenol. Mit Säure gelb, mit Alkali rot. Der Übergang ist nicht sehr scharf und vollzieht sich nur allmählich.

Poirriers Blau. Mit Säure blau, mit Alkali rot. Entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenylrosanilin. Der Farbstoff ist eine Säure, deren Säurecharakter so schwach ausgeprägt ist, dass die Salze derselben schon durch solche Säuren zerlegt werden, welche auf die anderen Indikatoren nicht oder nur schwach sauer reagieren. Zur Herstellung des Indikators löst man 0,2 g des Farbstoffes in 100 ccm Wasser auf.

Die Empfindlichkeit des Indikators gegen Wasser, das wie eine Säure auf denselben wirkt, ist für seine allgemeine Anwendbarkeit ein grosses Hindernis; dagegen ist derselbe unter Berücksichtigung dieses Umstandes zur Erkennung schwach saurer Eigenschaften recht wertvoll. Phenol, Resorcin, Chloral, Glykokoll, Alanin, Taurin, Morphin reagieren sauer auf Poirriers Blau; dagegen einsäurige Alkohole und Aldehyde ganz neutral. Borax wirkt auf den Indikator wie eine Säure, die saure Reaktion hört erst mit der Neutralisation der Borsäure auf. In gleicher Weise reagieren die einfach sauren phosphorsauren Salze, die sich

gegen die erste und zweite Gruppe alkalisch, gegen die dritte Gruppe neutral verhalten, auf Poirriers Blau sauer, und auch hier tritt erst bei völliger Sättigung der Phosphorsäure neutrale Reaktion ein. Arsensäure verhält sich analog.

Leider ist es, wie erwähnt, bei dieser grossen Empfindlichkeit gegen Säuren und der damit verbundenen leichten Hydrolyisationsfähigkeit der Salze des Indikators überhaupt sehr schwierig, den Neutralisationspunkt einer zu titrierenden Lösung mit Hilfe von Poirriers Blau zu erkennen. Einen etwas mehr brauchbaren Indikator soll man erhalten, wenn man die Lösung des Farbstoffes mit einigen Tropfen starker Natronlauge versetzt, dann soviel Salzsäure zugiebt, dass die Flüssigkeit noch blau erscheint. Ich habe diese Verbesserung des Indikators nicht konstatieren können. Um überhaupt einen nur einigermaßen scharfen Umschlag erkennen zu können, muss man möglichst wenig von der zu titrierenden Lösung anwenden. Etwas deutlicher wird der Übergangspunkt, wenn man zu 10 ccm der zu titrierenden wässrigen Lösung 20—30 ccm Alkohol setzt.

Eine eigentümliche Erscheinung kann man beobachten, wenn man alkoholische Lösungen von Poirriers Blau mit $\frac{1}{10}$ Normallauge versetzt. Die Blaufärbung, welche schöner und reiner als in Wasser ist, geht durch einen Tropfen der Lauge in rot über; alsbald bilden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit blaue Wolken, und beim Umrühren wird die ganze Flüssigkeit wieder blau. Dasselbe Phänomen lässt sich mehrmals nach einander hervorrufen; es beruht auf einem Oxydationsprozess, denn eine durch nicht gar zu grossen Überschuss an Lauge gerötete alkoholische Lösung dieses Farbstoffes wird durch eingeleiteten Sauerstoff sofort gebläut.

Da kohlen saure Alkalien auf Poirriers Blau nur ganz schwach alkalisch reagieren, so hat man den Indikator zur direkten Bestimmung von freiem Alkali neben kohlen sauren Salzen vorgeschlagen. Die Titrierung ist aber nur dann einigermaßen scharf, wenn nur wenige ccm zur Bestimmung kommen, und mit $\frac{1}{2}$ - oder $\frac{1}{1}$ Normallösungen titriert wird. Ist alles freie Alkali neutralisiert, so geht die rote Farbe in blau über.

Poirriers Blau wurde auch zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure in Karbonaten vorgeschlagen. Die Kohlensäure wird durch Schwefelsäure ausgetrieben und in einer abgemessenen Menge Kalilauge aufgefangen, deren Gehalt an KOH bekannt ist. Durch Zurücktitrieren des freien Alkalis findet man die absorbierte Menge Kohlensäure.

Ebenso lassen sich mit Hilfe von Poirriers Blau Bikarbonate neben Karbonaten bestimmen, indem man einen abgemessenen Überschuss an Kalilauge zugiebt und zurücktitriert. Die Differenz zwischen der zugegebenen und der zurücktitrierten Menge Kalilauge entspricht dem Bikarbonat. Theoretisch sind diese Bestimmungen sehr einfach, leiden aber einmal an der Unempfindlichkeit des Indikators gegen Alkali, dann an dem Umstand, dass kohlen saure Alkalien immerhin etwas basisch auf Poirriers Blau reagieren, schliesslich daran, dass die zur Bestimmung benutzte Kalilauge kohlen säurefrei bzw. auf Poirriers Blau jedesmal eingestellt sein muss.

In der analytischen Praxis hat sich der Indikator nicht eingeführt.

Polysulfidindikator. Der Indikator bildet sich durch Auflösen von Schwefelblumen in einem Alkalisulfid. Titriert man eine alkalische Lösung mit Säure, so bleibt die Flüssigkeit, so lange sie noch alkalisch ist, klar. Bei einem Überschuss von Säure scheidet sich Schwefel ab und trübt die Lösung. Die Titrationen sind nicht scharf, überdies dürfte sich der Indikator bei der grossen Menge von brauchbaren Indikatoren schwerlich eingeführt haben.

Resazurin. Mit Säure rot, mit Alkali blau. Entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf eine Lösung von Resorcin in wasserfreiem Äther oder durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Resorcin und Nitroresorcin mit Braunstein und Schwefelsäure.

Zur Herstellung des Indikators löst man 0,2 g des Farbstoffes in 40 ccm $\frac{1}{10}$ Normallauge und verdünnt die Lösung auf 1 Liter.

Der Indikator hat viel Ähnlichkeit mit Lakmoïd und ist wie dieser äusserst empfindlich gegen Alkali.

Resorcin-Benzoin. Mit Säure gelblich rot, mit Alkali gelblich braun. Entsteht durch Erhitzen von 2 Mol. Resorcin mit 1 Mol. Benzotrichlorid auf 180—190°. Das Reaktionsprodukt wird in Kalilauge gelöst und durch Ausfällen mit Essigsäure gereinigt. Die alkalische Lösung zeigt gelbrote Farbe und beim Verdünnen mit Wasser grüne Fluorescenz. Der Indikator ist als solcher kaum in Gebrauch.

Rotholz oder Fernambukholz. Mit Säure gelbrot, mit Alkali karmoisinrot. Der färbende Bestandteil des Rotholzes ist das Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$, welches aus dem Holze durch Extraktion mittelst Alkohols gewonnen wird. Der Farbstoff ist wenig beständig und wird im Sonnenlicht sowie durch Einwirkung reduzierender Substanzen (H , SO_2 , H_2S) zerstört. Der Indikator wird hergestellt, indem man 10 g des Rotholzes mit 100 ccm 70 %igen Alkohols in der Kälte auszieht. Da der Indikator in Lösung wenig haltbar ist, so benutzt man denselben bei Titrierung saurer Lösungen besser jedesmal frisch hergestellt, indem man in die zu titrierende Lösung einen kleinen Splitter des Holzes wirft, aufkocht, und dann solange Lauge zugiebt, bis der Umschlag in karmoisinrot erfolgt ist.

Rotholzextrakt wird durch Mineralsäuren anfangs entfärbt, auf Zugabe von mehr Säure wird die rote Farbe wieder hergestellt. Durch organische Säuren wird der Indikator dauernd entfärbt. Man benutzt diese Eigenschaft zum Nachweis von organischen Säuren im Phenol.

Der Indikator, welcher früher häufiger, z. B. zur Titrierung von Alkaloïden, verwendet wurde, ist wegen seiner geringen Haltbarkeit kaum im Gebrauch.

Salicylsäure. Eine beliebige Menge Salicylsäure wird in destilliertem Wasser gelöst, der etwa ungelöst bleibende Rückstand abfiltriert und hierauf die klare Flüssigkeit mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung versetzt. Alsdann giebt man zu der intensiv gefärbten Lösung vorsichtig sehr verdünnte Natronlauge bis zur genauen Neutralisation, wobei die Flüssigkeit eine rotgelbe Farbe annimmt. Setzt man nun von dieser Flüssigkeit der zu titrierenden Säure einige ccm hinzu, so bleibt diese anfangs ungefärbt; in dem Masse jedoch, in welchem die Flüssigkeit beim Titrieren mit Natronlauge dem Neutralisationspunkt näher rückt, färbt sie sich mehr und mehr violett, bis sie schliesslich kurz vor eingetretener Neutralisation die höchste Farbenintensität zeigt, welche jetzt beim geringsten Überschuss von Natronlauge plötzlich wieder schwindet. Mit Hilfe dieser Reaktion lässt sich der Neutralisationspunkt mit grosser Schärfe erkennen.

Sandelholz. Mit Säure gelb, mit Alkali rot. Der Indikator wird gewonnen, indem man das Sandelholz mit Alkohol extrahiert. Hierbei wird dem Sandelholz der färbende Bestandteil, das Santalin $C_{15}H_{14}O_5$, welches als Indikator dient, entzogen. Der Indikator ist nicht zu empfehlen.

Santalin siehe Sandelholz.

Tetrabromphenolphthaleïn. Mit Säure farblos, mit Alkali violett. Entsteht durch Zugabe von 10 Teilen Brom, die in 10 Teilen Eisessig gelöst sind, zu einer heissen Lösung von 5 Teilen Phenolphthaleïn in 20 Teilen Alkohol.

Tetrahydroellagsäure. Mit Säure gelb, mit Alkali rot. Der Indikator ist eine der Tetrahydroellagsäure $C_{14}H_{10}O_8$ isomere Säure und entsteht aus derselben durch Schmelzen mit Alkali. Die Tetrahydroellagsäure wird durch Einwirkung von Permanganat und Schwefelsäure auf Gallussäure gewonnen. Um dieselbe in die isomere Säure umzuwandeln, trägt man sie in die fünffache Menge Ätzkali in kleinen Portionen in eine Silberschale ein und schmilzt bei 200° solange, bis die Schmelze an den Rändern eine dunkelviolette Färbung zeigt, und eine Probe beim Absättigen mit Schwefelsäure nicht mehr einen orange-gelben, sondern einen grünlich-gelben Niederschlag liefert. Darauf wird die ganze Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Die so erhaltene Rohsubstanz wird durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt.

Der Indikator hat einen sehr scharfen Farbumschlag von gelb nach rot; seiner Anwendung steht die Umständlichkeit seiner Darstellungsweise im Wege. Er gehört in die zweite Gruppe etwa zu Hämatoxylin.

Thymolphthaleïn. Mit Säure farblos, mit Alkali blau. Entsteht durch Einwirkung von gleichen Teilen Thymol und Phthalsäure in Gegenwart von Chlorzink bei etwa 150° . Entspricht als Indikator dem Phenolphthaleïn.

Sym. Trinitrobenzol. Mit Säure farblos, mit Alkali blutrot. 40 g m. Dinitrobenzol werden mit 300 g krystallisierter rauchender Schwefelsäure und 120 g höchst konz. Salpetersäure einen Tag auf 80° und zwei Tage auf 120° erhitzt. Man fällt erst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung und krystallisiert aus Alkohol um. Zur Herstellung des Indikators löst man etwa eine Messerspitze voll in 50 ccm absoluten Alkohols und filtriert. Die Lösung ist nicht sehr haltbar. Der Indikator wird zur alkalimetrischen Bestimmung von Phenol empfohlen.

Veilchenextrakt. Mit Säure rot, mit Alkali grün. Veilchen werden 1 bis 2 Tage mit Glycerin extrahiert; das Extrakt wird, nachdem man es kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt hat, coliert.

V.

Reagenzpapiere.

Allgemeines. Die Reagenzpapiere haben ebenso wie die Indikatoren in Lösung den Zweck, die Reaktion einer Flüssigkeit anzuzeigen. Sie werden bereitet, indem man entweder starkes weisses Filtrierpapier, das mit Salzsäure und Ammoniak gereinigt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet wurde¹⁾, mit der betr. Indikatorlösung tränkt, oder indem man geleimtes weisses Papier — am besten gutes Briefpapier — mit derselben bestreicht. Wo in dem speziellen Teil über Reagenzpapiere nichts besonderes erwähnt ist, sind diese auch alle so herzustellen.

Allgemein sei hier angegeben, dass man zur Prüfung auf Säuren die Lösung des betr. Indikators schwach basisch, zur Prüfung auf Basen schwach sauer macht, und das Papier mit der Lösung tränkt.

Das Trocknen geschieht am besten, indem man das Papier wie Wäsche auf Schnüren aufhängt und durch häufigeres Umhängen dafür sorgt, dass der Farbstoff sich möglichst gleichmässig verteilt; das Trocknen hat selbstverständlich in Räumlichkeiten zu geschehen, welche gegen alkalische oder saure Dämpfe geschützt sind.

Ob man Filtrierpapier oder geleimtes Papier benutzt, hängt von den Umständen ab. Das geleimte Papier wird im allgemeinen die Reaktion schärfer anzeigen, weil der auf das Papier gebrachte Flüssigkeitstropfen sich nicht so stark verteilt, demnach die Reaktion auf einem kleineren Raum in Erscheinung tritt. Haben wir aber die Reaktion einer gefärbten Flüssigkeit zu prüfen, zumal einer, deren Eigenfarbe die Farbe des Indikators bzw. den Farbumschlag verdecken könnte, so ist Filtrierpapier vorzuziehen, weil von letzterem durch die Papierfaser der Farbstoff mehr zurückgehalten wird, und infolge der Kapillarität daher der auf das Papier gebrachte

¹⁾ Hierzu eignet sich besonders das von Schleicher und Schüll, Düren, eingeführte Filtrierpapier Nr. 595.

Tropfen eine Scheidung in Farbstoff und in farblose Flüssigkeit erfährt. Wir sehen deshalb in diesem Falle am Rande des das Papier durchziehenden Tropfens die Reaktion deutlicher hervortreten. Ganz dasselbe gilt auch für Lösungen, welche Salze enthalten, die ein deutliches Erkennen der Reaktion erschweren; auch hier erfährt die auf das Papier gebrachte Flüssigkeit eine Scheidung in salzreichere und salzärmere Lösung und gestattet somit eine deutlichere Erkennung der Reaktion.

Die Empfindlichkeit der Reagenzpapiere richtet sich im wesentlichen nach den Eigenschaften der zur Bereitung der Papiere benutzten Indikatoren. Für schwache Basen wird man daher stets Reagenzpapiere der ersten Gruppe, für schwache Säuren solche der dritten Gruppe anwenden.

Empfindlichkeit der Reagenzpapiere.

Gegen starke Säuren und Basen verhalten sich die Reagenzpapiere gleichmässig empfindlich, wenn es sich nicht um den Nachweis von Spuren freier Säuren oder Basen handelt. Sind die letzteren nur in ganz geringen Mengen vorhanden, so lassen sich für die Empfindlichkeit der Reagenzpapiere keine bestimmten Anhaltspunkte geben, sofern nicht sämtliche Papiere auf die gleiche Weise hergestellt worden sind, d. h. durch Eintauchen der Papierstreifen in die neutrale Lösung der Indikatoren. Werden die Reagenzpapiere, wie dies häufig nötig ist, bereitet, indem man das Papier entweder selbst mit verdünnter Säure bezw. Lauge durchtränkt oder in die schwach angesäuerte bezw. alkalisch gemachte Lösung des Indikators eintaucht, so erleidet die Empfindlichkeit eine Verschiebung, welche mit den chemischen Eigenschaften der Indikatoren nichts gemein hat, sondern abhängig ist von der Menge der zur Bereitung der Papiere benutzten Säure oder Lauge.

Nachstehend ist eine Tabelle aufgezeichnet, welche die Empfindlichkeitsgrenzen der gebräuchlichen Reagenzpapiere für verdünnte Lösungen von Schwefelsäure, Natronlauge und Ammoniak angiebt. Die Zahlen zeigen die Verdünnung an, bei welcher die saure bezw. alkalische Reaktion eben nicht mehr bemerkbar ist.

	Schwefelsäure	Natronlauge	Ammoniak
Gelbes Methylorangepapier	$\frac{1}{1000}$ normal		
Rotes Kongopapier	$\frac{1}{10000}$ „		
Blaues Lakmoïdpapier	$\frac{1}{10000}$ „		

	Schwefelsäure	Natronlauge	Ammoniak
Rotes Lakmoïdpapier		$\frac{1}{2000}$ normal	$\frac{1}{2000}$ normal
Blaues Lakmuspapier	$\frac{1}{10000}$ normal		
Rotes Lakmuspapier		$\frac{1}{3000}$ „	$\frac{1}{3000}$ „
Violettes Azolithminpapier	$\frac{1}{4000}$ „	$\frac{1}{6000}$ „	$\frac{1}{5000}$ „
Curcumapapier		$\frac{1}{3000}$ „	$\frac{1}{3000}$ „
Phenolphthaleinpapier		$\frac{1}{2000}$ „	$\frac{1}{2000}$ „

Die angeführten Zahlen machen keinen Anspruch auf allgemeine Gültigkeit, da sie mit der Herstellungsweise der Reagenzpapiere zu sehr variieren. Sie beweisen aber, dass die Empfindlichkeit der gewöhnlich benutzten Reagenzpapiere, falls es sich um den Nachweis von Mineralsäuren oder starken Basen handelt, ausserordentlich gross ist; ferner dass für gewöhnliche Fälle Lakmuspapier oder neutrales Azolithminpapier allen Anforderungen genügen.

Anwendung
der Rea-
genzpapiere

Im grossen und ganzen ist die Anwendung eines Indikators in Lösung zweckmässiger, weil das häufigere Probenehmen aus der zu titrierenden Flüssigkeit und das Tüpfeln auf dem Reagenzpapier mehr Zeit in Anspruch nimmt; überdies wird durch das Probenehmen ein wenn auch kleiner Fehler verursacht, da geringe Flüssigkeitsmengen der Reaktion entzogen werden, falls man es nicht vorzieht, jedesmal das Reagenzpapier mit Wasser abzuspülen.

Im allgemeinen empfiehlt sich die Anwendung der Reagenzpapiere, wenn es sich nur um den qualitativen Nachweis handelt, ob eine Flüssigkeit neutral, sauer oder basisch ist. Ferner wird man sich der Reagenzpapiere bedienen, wenn man eine saure oder alkalische Flüssigkeit neutralisieren muss, und die Gegenwart eines Indikators in einer für weitere analytische Bestimmungen zu verwendenden Flüssigkeit stören könnte. In allen Fällen aber muss man Reagenzpapiere benutzen, wenn die Flüssigkeit selbst eine Farbe besitzt, welche die Erkennung des Farbenumschlags erschwert; ferner, wenn durch den chemischen Prozess der Titration eine Zerstörung des als Indikator dienenden Farbstoffs veranlasst werden kann, wie dies bei Gegenwart stark oxydierender oder reduzierender Körper häufiger der Fall ist.

Die Anwendung von Reagenzpapieren erscheint auch dann unumgänglich, wenn sich beim Neutralisieren oder alkalisch machen einer Lösung Niederschläge bilden, welche den zugesetzten Farbstoff mechanisch mit sich reissen (Eisen, Thonerdesalze, Kalkphosphate).

Endlich ist die Benutzung von Reagenzpapieren dann geboten, wenn es sich darum handelt, eine starke Säure (Mineralsäure) neben einer schwachen Säure (Essigsäure) zu bestimmen. Die Indikatoren der ersten Gruppe sind zwar gegen einen geringen Überschuss einer schwachen Säure unempfindlich; bei einer grösseren Menge der letzteren zeigt sich aber deutlich saure Reaktion, welche auf Zusatz von Alkali allmählich schwindet und den Farbenwechsel unscharf erkennen lässt. Dieser unsichere Farbumschlag wird veranlasst durch die Bildung des auf den Indikator basisch reagierenden (essigsäuren) Alkalis. Übertragen wir aber einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Reagenzpapier, so findet durch kapillares Aufsaugen des Tropfens eine partielle Trennung des Salzes von der übrigen Flüssigkeit statt, so dass die Reaktion der letzteren deutlicher wird. Wir können also Mineralsäuren neben Essigsäure mit Hilfe von Reagenzpapieren titrimetrisch bestimmen, während die Indikatoren in Lösung dabei im Stiche lassen. Es gilt dies im vorliegenden Falle aber nur für die Reagenzpapiere der säureunempfindlichen Indikatoren.

Spezielles.

Methylorangepapier.

Das zur Prüfung auf Säuren dienende Papier wird bereitet, indem man starkes Filtrierpapier mit der wässrigen Lösung des Indikators durchtränkt und an der Luft trocknet.

Es empfiehlt sich, das Papier nicht zu stark zu färben, da bei intensiv gelber Farbe die saure Reaktion nicht so scharf angezeigt wird als bei schwach gelber Farbe.

Zur Herstellung des roten Methylorangepapieres zieht man weisses Filtrierpapier vor dem Imprägnieren mit dem Indikator durch mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser und trocknet an der Luft. Dann färbt man das Papier mit der Lösung des Indikators, der zuvor mit Schwefelsäure so stark angesäuert wurde, dass damit probeweis gefärbtes Filtrierpapier nach mehrstündigem Trocknen noch rosafarben erscheint. Um durch den Zusatz der Säure eine Ausscheidung des Farbstoffes zu vermeiden, fügt man zu der zur Herstellung des Papieres dienenden Methylorangelösung das gleiche Volumen Alkohol. Je 10 ccm dieser Mischung werden mit 0,25 ccm

Normalschwefelsäure angesäuert und zum Färben des Papierses benutzt. Das Papier wird dann an der Luft getrocknet.

Gelbes Methylorangepapier kann man zur annähernden Bestimmung von freien Mineralsäuren neben schwachen Säuren (z. B. Schwefelsäure in Gegenwart von Essigsäure) verwenden; ferner zur Titrierung von freien Mineralsäuren in Lösungen von Thonerde- und Zinksalzen.

Als basisches Reagenzpapier dient es zur Titrierung von Pyridin. Man giebt zu der wässrigen Lösung dieser Base so lange Säure hinzu, bis auf dem gelben Papier sich eine deutliche Rötung zeigt. In der Nähe des Neutralisationspunktes erscheint jedesmal beim Tüpfeln ein gelb-roter Ring, der aber nach wenigen Sekunden wieder schwindet. Erst wenn die Rötung etwa eine Minute lang anhält, ist die Base neutralisiert. Um das häufige Probenehmen und Tüpfeln zu vermeiden, versetzt man gleich zu Anfang die zu titrierende Lösung mit Methylorange und lässt soweit Säure hinzu fließen, ohne zu tüpfeln, bis die Flüssigkeit schwach orangefarben geworden ist. Dann giebt man tropfenweise weiter Säure hinzu, bis der Neutralpunkt auf dem Reagenzpapier sichtbar geworden ist.

Die Titrierung ist nicht sehr scharf; noch weniger sicher ist sie bei schwächeren organischen Basen — Anilin und Toluidin etc. — bei welchen man am besten überhaupt von acidimetrischen Bestimmungen absieht. Die Ungenauigkeit dieser Titrierungen ist in der sauren Reaktion der mineralsauren Salze dieser Basen begründet.

Wendet man neben dem gelben Methylorangepapier blaues Lakmuspapier an, so kann man auch freies Ammoniak neben Pyridin bestimmen. Man giebt zunächst so viel Säure hinzu, bis ein auf blaues Lakmuspapier gebrachter Tropfen sofort eine schwache Rötung erzeugt. (Eine schwache Rötung tritt nach einiger Zeit immer ein, auch wenn der Neutralisationspunkt für Ammoniak noch nicht erreicht ist.) Dann titriert man unter Anwendung des gelben Methylorangeapiers weiter, bis sich auf demselben eine deutliche, etwa eine Minute anhaltende Rötung zeigt. Die Methode giebt nur annähernd genaue Resultate.

Rotes Methylorangepapier dient zum Nachweis von Basen. Es ist jedoch sehr schwierig, dasselbe genügend empfindlich zu machen. Das nach obiger Methode dargestellte Papier ist zwar haltbar, zeigt aber durch den Gehalt an freier Schwefelsäure nicht den wünschenswerten Grad von Empfindlichkeit. Nimmt man zur Bereitung des Reagenzpapiers weniger Säure, so erhält man ein auf

Alkali zu sehr empfindliches Papier, das schon beim Trocknen an der Luft seine rote Farbe verliert und gelb wird.

Kongopapier.

Die Herstellung des roten Papiers geschieht wie gewöhnlich, indem man starkes Filtrierpapier mit der Lösung des Indikators tränkt und an der Luft trocknet.

Blaues Kongopapier wird aus dem roten gewonnen, indem man das letztere durch mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser zieht und, ohne den Überschuss der Säure auszuwaschen, trocknet. Das Papier muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Stellt man dasselbe wie gewöhnlich her, indem man das rote Papier mit Säure tränkt und den Überschuss der Säure mit destilliertem Wasser auswäscht, so bleibt die blaue Farbe des Papiers nicht sehr lange bestehen, sondern geht schon beim Trocknen an der Luft in rot über. Die rote Farbe resultiert auch sehr schnell, wenn man den Überschuss der Säure nicht mit destilliertem Wasser sondern mit kalkhaltigem Brunnenwasser entfernt.

Obwohl die Ansichten über den Wert des Kongorots als Indikator sehr geteilt sind, wird das Reagenzpapier, vor allem das rote, vielfach benutzt.

Man wendet es zum Nachweis und zur Titrierung freier Mineralsäuren neben Essigsäure an, ferner zum Nachweis und zur annähernden Bestimmung der freien Mineralsäuren in Zink- und Thonerdesalzlösungen. Zur Bestimmung von Pyridin dient es in der gleichen Weise wie Methylorangepapier (siehe dieses). Als Neutralpunkt hat man denjenigen Punkt anzunehmen, bei welchem auf dem Papier ein deutlich blauschwarzer Rand entsteht. Die Bestimmung von Pyridin mittelst rotem Kongopapier ist zwar etwas schärfer als mittelst Methylorangepapiers, lässt aber trotzdem an Genauigkeit zu wünschen übrig. Mit Hilfe von blauem Lakmuspapier lässt sich ebenso wie bei Methylorangepapier Ammoniak neben Pyridin titrieren.

Anilin und Toluidin können nach demselben Prinzip wie Pyridin, allerdings nur mit annähernder Sicherheit, titriert werden.

Auf der Eigenschaft des Anilins, mit Formaldehyd eine unlösliche Verbindung zu bilden, hat sich eine Methode zur Bestimmung des letzteren mit Hilfe von Kongopapier gegründet. Man giebt zu dem Formaldehyd eine abgemessene Menge Anilin, füllt zu einem bestimmten Volum auf, filtriert und misst in einem aliquoten Teil

des Filtrates den Überschuss des Anilins mit Normalschwefelsäure zurück.

Für das blaue Kongopapier gilt dasselbe, wie für das rote Methyloangepapier. Auch dieses kann nur auf Kosten seiner Empfindlichkeit gegen Basen durch einen kleinen Überschuss an Schwefelsäure haltbar gemacht werden.

Benzopurpurinpapier.

Die mit Säure violett gemachte Lösung von Benzopurpurin wird zur Herstellung eines auf freies Ammoniak ausserordentlich empfindlichen Reagenzpapiers empfohlen. Leider bedingt diese grosse Empfindlichkeit gegen Basen eine geringere Haltbarkeit des Papiers.

Karminpapier.

Das Reagenzpapier wird bereitet, indem man Filtrierpapier mit einer ammoniakalischen Karminlösung durchtränkt und an der Luft trocknet. Das Papier findet kaum noch Verwendung.

Lakmoïdpapier.

Zur Herstellung von blauem Lakmoïdpapier setzt man zu einer alkoholischen Lösung von reinem Lakmoïd soviel verdünnte Schwefelsäure, dass weisses Filtrierpapier nicht mehr blau sondern rot gefärbt wird. Hat man nicht zu viel Säure zugesetzt, so wird das Papier beim Trocknen blau. Die Konzentration der Farbstofflösung wählt man so, dass damit getränktes Filtrierpapier nach dem Trocknen eine vergissmeinnichtblaue Farbe besitzt.

Um rotes Reagenzpapier herzustellen, zieht man das zu färbende Filtrierpapier vorher durch sehr verdünnte Schwefelsäure und trocknet es vor seiner Verwendung. Die Farbstofflösung macht man so stark sauer, dass damit probeweise gefärbtes Filtrierpapier nach mehrstündigem Trocknen rosenrot erscheint, ohne jedoch diejenige Grenze zu überschreiten, welche einzuhalten ist, um die Empfindlichkeit des Papiers nicht zu beeinträchtigen.

Die Neigung des roten Lakmoïdpapiers, die blaue Farbe wieder anzunehmen, ist ausserordentlich gross. Wie Methyloange- und Kongopapier nimmt es schon beim Liegen an der Luft die Farbe der alkalischen Reaktion an, so dass es in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt werden muss. Auch durch die Feuchtigkeit der Hand wird es gebläut.

Lakmoïdpapier eignet sich sehr gut zur Bestimmung von kohlen-sauren Salzen in der Kälte, während der Indikator in Lösung hier nicht brauchbar ist. Das rote Papier zeigt, selbst wenn die Flüssigkeit am Ende des Titrierens ganz mit Kohlensäure gesättigt ist, noch die letzten Spuren des Alkalis an, während das blaue Papier, so lange noch etwas Alkali vorhanden ist, durch die freie Kohlensäure nur ganz schwach gerötet wird, und auch diese Färbung verschwindet schon innerhalb weniger Sekunden an der Luft.

Schwefelnatrium, -kalium und -ammonium lassen sich, sofern sie keine Polysulfide enthalten, mit Lakmoïdpapier ganz scharf titrieren, während Lakmoïdlösung durch den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff entfärbt wird.

Lakmoïdpapier ist zur Prüfung der sauren chromsauren Alkalien auf neutrales Chromat und auf freie Chromsäure verwendbar. Die neutralen Chromate färben rotes Lakmoïdpapier blau, die freie Chromsäure färbt blaues Papier rot; das Papier muss vor der Beurteilung der Färbung mit Wasser abgewaschen werden, da die Färbung der Chromate die blaue resp. rote Farbe verdeckt.

Blaues Lakmoïdpapier lässt sich zur Titrierung stärkerer organischer Säuren (Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure) benutzen, zum Unterschied von den anderen Reagenzpapieren der ersten Gruppe, welche eine Bestimmung der genannten Säuren nicht ermöglichen.

Hämatoxylinpapier.

Das zur Aufnahme des Farbstoffes dienende Papier wird zuvor mit Salzsäure und destilliertem Wasser gereinigt, um etwa vorhandenen Kalk zu entfernen, da derselbe eine blaue Färbung des Papiers verursacht. Nach dem Auswaschen der Salzsäure wird das Papier mit dem Indikator durchtränkt. Das getrocknete Reagenzpapier muss wegen seiner Empfindlichkeit unter Luftabschluss aufbewahrt werden. Seiner geringen Haltbarkeit wegen findet es kaum Verwendung.

Lakmuspapier.

Für die Herstellung von Lakmuspapier existiert eine grosse Anzahl Vorschriften, von welchen hier nur einige wenige erwähnt seien.

Blaues und rotes Lakmuspapier. Lakmuskuchen werden wie bei der Herstellung der Tinktur erst heiss mit Alkohol erschöpft, dann mit kaltem Wasser ausgezogen. Zur Bereitung von blauem

Papier wird Filtrierpapier mit diesem Extrakt getränkt bzw. Briefpapier bestrichen, getrocknet und dann zur Entfernung des freien Alkalis mit Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen des Alkalis geschieht am besten auf einer Glasplatte.

Rotes Lakmuspapier wird bereitet, indem man entweder die Tinktur mit soviel Schwefelsäure versetzt, bis sie gerade rot ist, und mit derselben das Papier imprägniert, oder indem man das blaue Papier in verdünnte Schwefelsäure taucht und diese mit destilliertem Wasser auswäscht.

Um aus einer nach den oben (Seite 78—82) gegebenen Vorschriften hergestellten Tinktur die Reagenzpapiere zu bereiten, versetzt man dieselbe mit soviel Natronlauge bzw. Schwefelsäure, bis die Lösung eben deutlich blau bzw. rot gefärbt erscheint. Dann trinkt resp. bestreicht man weisses Filtrier- resp. Briefpapier mit den Lösungen und trocknet an der Luft.

Das empfindlichste Lakmuspapier erhält man selbstverständlich aus dem reinen Azolithmin. Man löst 0,1 g desselben in 100 ccm Wasser unter Zusatz von gerade soviel Alkali, als zur Lösung notwendig ist. Die Lösung wird schwach alkalisch oder sauer gemacht und auf das Papier übertragen.

Neutrales Lakmuspapier. Neuerdings benutzt man vielfach das violette Lakmuspapier, welches sowohl saure als alkalische Reaktion anzeigt.

Zur Bereitung desselben im grossen für die täglichen Betriebsanalysen benutzt man die nach Seite 78^I hergestellte Lakmustinktur. Wesentlich ist die Wahl des Papiers; am meisten eignet sich hierzu weisses gutes Briefpapier, während weisses Filtrierpapier nicht so sehr empfohlen werden kann. Man legt dasselbe in Form halber Bogen in die in einer Porzellanschale befindliche Tinktur, welche durch Schwefelsäurezusatz auf den richtigen Ton gestellt wurde, und sorgt durch Umwenden der Bogen, dass beide Seiten des Papiers gleichmässig mit dem Farbstoff benetzt werden. Nach einiger Zeit nimmt man die Bogen heraus, lässt abtropfen und hängt das Papier in einem vor chemischen Einwirkungen vollkommen geschützten Zimmer zum Trocknen. Die aus der Tinktur feucht herausgezogenen Bogen müssen eher rot als violett gefärbt erscheinen. Sie nehmen beim Trocknen trotzdem die gewünschte hellrötliche Nuance an, während im feuchten Zustand violetteres Papier viel zu blau wird. Man überzeugt sich durch Probetrocknen vorher von der richtigen Beschaffenheit der Lakmustinktur.

Ein vorzügliches neutrales Papier erhält man nach folgender Vorschrift: 0,2 g fein gepulverten Azolithmins werden in einer Porzellanschale mittelst 250 ccm siedend heissen Wassers und 1,25 ccm Normalnatronlauge in Lösung gebracht. Durch diese tiefblaue Lösung werden Streifen starken Filtrierpapiers gezogen und auf Schnüren getrocknet. Die Trocknung bis zur konstant bleibenden blauvioletten Nuance nimmt zwei volle Tage in Anspruch.

Das im Handel vorkommende Azolithmin ist häufig sehr unrein; für ein gutes Papier eignen sich nur gute Handelspräparate.

Das nach dem einen oder anderen Verfahren hergestellte Lakmuspapier muss gegen Luft und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Das blauviolette neutrale Papier speziell verliert durch die Feuchtigkeit der Luft sehr bald seine blauviolette Farbe, wird fleischfarben und eignet sich dann nicht mehr so gut zum Nachweis von Säuren.

Der grosse Vorzug, welchen das Lakmuspapier besitzt, besteht in seiner grossen Empfindlichkeit gegen starke Säuren und Basen, seiner leichten Herstellbarkeit, seiner Haltbarkeit und der ausgesprochenen Farbendifferenzierung von rot und blau, welche das Papier auch dem weniger geübten Auge wertvoll macht. Da, wo es sich um schnellen qualitativen Nachweis einer sauren oder basischen Reaktion handelt, wird Lakmuspapier immer bevorzugt werden; es hat sich deshalb nicht nur in Laboratorien und Betrieben eingeführt, sondern wird auch als Typus eines Reagenzpapieres im täglichen Leben vielfach benutzt, so zur Prüfung der Milch auf Säuerung, zur oberflächlichen Prüfung des Harns.

Anwendung
des Lak-
muspapiers.

Zu quantitativen Bestimmungen eignet sich Lakmuspapier aber nur bei Titrierungen starker oder höchstens mittelstarker Säuren und Basen; bei schwächeren Säuren oder Basen ist es nur für qualitative Zwecke brauchbar.

Die Zwischenstellung, welche Lakmus zu den übrigen Indikatoren einnimmt, schränkt eben auch den Gebrauch des Lakmuspapieres ein. Es gilt dies vor allem für Titrierungen der Phosphorsäure, der schwefligen Säure, der Kohlensäure, der Essigsäure, des Pyridins und Anilins, überhaupt für Lösungen schwächerer Säuren und Basen. Lakmuspapier zeigt bei der Bestimmung derselben die Reaktion unscharf an und giebt leicht zu Täuschungen Veranlassung.

Das blaue und rote Lakmuspapier und das neutrale Azolithminpapier sind zur Titrierung starker Säuren und Basen gleichwertig. Bei der Titrierung der mittelstarken Säuren, z. B. der Weinsäure, sind dagegen neutrales und rotes Papier nicht gleichwertig.

Als Neutralpunkt für das neutrale Papier wird der Moment angenommen, bei welchem ein auf das Papier gebrachter Tropfen keine Rötung mehr hervorruft, für das rote Papier der Punkt, bei welchem eben ein blauer Rand entsteht. Nun hat aber Weinsäure in der Nähe des Neutralpunktes eine kurze Periode, wo sie amphoter reagiert, d. h. blaues Lakmuspapier rötet und rotes bläut. Nehmen wir also bei dem roten Papier das Auftreten der blauen Farbe als Neutralpunkt, so trifft derselbe mit dem Schwinden der roten Farbe auf dem neutralen Papier nicht ganz zusammen. Letzterer Punkt fällt vielmehr etwas später, und zwar mit dem Überschreiten der amphoteren Reaktionsperiode zusammen. Mit dem roten Papier erkennt man also den Neutralisationspunkt früher als mit dem neutralen Papier.

Für Titrierungen geringer Weinsäuremengen kommen diese Differenzen kaum in Betracht; handelt es sich um grössere Mengen von Weinsäure, so sind sie natürlich zu berücksichtigen.

Für die Titrierung von Säuren überhaupt, welche die amphotere Übergangsperiode zeigen, hat man, um übereinstimmende Resultate zu erzielen, allgemein das neutrale Azolithminpapier eingeführt.

Curcumapapier.

Das Reagenzpapier wird gewonnen, indem man die durch Schwefelkohlenstoff vom ätherischen Öl befreiten Curcumawurzeln, wie dies Seite 94 angegeben, zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol extrahiert und der alkoholischen Auszug zum Durchtränken des Papiers benutzt. Um ein möglichst empfindliches Papier zu erhalten, wendet man zur Färbung desselben eine verdünntere Pigmentlösung an. Das so hergestellte Curcumapapier dient zum Nachweis freier Alkalien, der kohlensauren fixen Alkalien und alkalischen Erden; zum Nachweis von Ammoniak ist es, falls dies nur im geringen Überschuss vorhanden, nicht zu gebrauchen. Auch der Nachweis der fixen Alkalien, der Karbonate und alkalischen Erden leidet, entsprechend den Eigenschaften der Indikatoren der dritten Gruppe, an Schärfe.

Das gelbe Curcumapapier ist für Borsäure und Uransalze ein ausgezeichnetes Reagenzpapier (s. S. 95). Ausser dem gelben Papier wird noch ein rotbraunes Papier empfohlen, das durch Tränken von Filtrierpapier mit einer durch Natronlauge alkalisch gemachten alkoholischen Curcumalösung hergestellt wird. Dies Papier sieht nach dem Trocknen licht rotbraun aus und wird durch Befeuchten mit

destilliertem Wasser oder einer neutralen oder alkalischen Lösung intensiver gefärbt. Diese Steigerung der Farbenintensität ist ebenso charakteristisch wie ein Farbenwechsel. Taucht man das Papier zum Teil in eine sehr verdünnte Säure, so erscheint der eingetauchte Teil gelb; darüber findet sich ein durch aufgesogenes Wasser dunkler gefärbter Streifen. Das Papier eignet sich ganz besonders zum Nachweis schwach saurer Reaktion und ist für die Titrierung organischer Säuren mit fixen Alkalien vornehmlich zu empfehlen.

Für die Titrierung höherer Fettsäuren und für die Ermittlung der Verseifungszahl in Ölen und Fetten eignet sich Curcumapapier nicht, da sowohl die Endreaktion nicht scharf angezeigt wird, als auch die Seifen auf Curcuma deutlich alkalisch reagieren.

Phenolphthaleinpapier.

Das Reagenzpapier wird in der analytischen Praxis sehr wenig benutzt. Das mit der farblosen Phenolphthaleinlösung getränkte Papier ist auf Alkali nicht sehr empfindlich, reicht jedenfalls nicht an rotes Lakmuspapier heran; das rote Phenolphthaleinpapier zeigt eine derartige Empfindlichkeit gegen Säuren, dass es schon an der Luft leicht entfärbt wird und wenig haltbar ist.

Von der Eigenschaft des Phenolphthaleinpapiers, seine durch einen Tropfen verdünntes Kalkwasser hervorgerufene Rötung an der Luft um so schneller zu verlieren, je mehr Kohlensäure diese enthält, hat man Gebrauch gemacht zur annähernden Bestimmung der Kohlensäure der Luft in Fabrikräumen, Schulen und Krankenzimmern.

Der Vollständigkeit halber werden noch eine Anzahl für alkalimetrische oder acidimetrische Operationen anwendbarer Reagenzpapiere aufgezählt. Sie sind ebenso wie die weniger wichtigen Indikatoren alphabetisch geordnet und nur ganz kurz angeführt.

Alkannapapier. Mit Säure rot, mit Alkali grün bzw. blau. Streifen schwedischen Filtrierpapiers werden mit einer 3^o/_oigen alkoholischen Lösung von reinem Alkannin oder einer ätherischen Lösung des aus der Wurzel von *Anchusa tinctoria* direkt gewonnenen Alkannarots imprägniert. Das Papier muss in einer von Ammoniakdämpfen freien Atmosphäre getrocknet und in wohlverschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt werden.

Alkannapapier ist gegen Alkali sehr empfindlich und wird schon durch Spuren von Ammoniak grün gefärbt.

Brasilinapapier. Mit Säure gelb, mit Alkali blau. Das zu färbende Papier wird entweder mit einer Lösung von Brasilin imprägniert oder in Wasser getaucht, in welchem sich Stücke von Fernambukholz befinden. Das Wasser wird zuvor mit soviel Ammoniak versetzt, dass es blau gefärbt ist.

Kreuzdornpapier. Mit Säure rot, mit Alkali grünlich gelb. Aus den Beeren von *Rhamnus cathartica* gewonnen.

Coleïnpapier. Mit Säure rot, mit Alkali gelb. Hergestellt durch Imprägnieren von Papier mit einer alkoholischen Lösung von Coleïn.

Georginenpapier. Mit Säure rot, mit Alkali grün. Blüten von *Georgina purpurea* werden mit Wasser ausgekocht oder mit Alkohol extrahiert. Die Lösung dient zum Färben des Reagenzpapieres.

Guajak-Kupfersulfatpapier. Starkes Filtrierpapier wird zunächst mit einer Lösung von 1 Teil Guajakharz in 100 Teilen Alkohol getränkt. Nach dem Trocknen wird das Papier durch eine Lösung von 1 Teil Kupfersulfat in 2 Litern Wasser gezogen und abermals getrocknet.

Das Papier eignet sich zum Nachweis von Blausäure, durch welche es blau gefärbt wird.

Heidelbeerpapier. Mit Säure rot, mit Alkali grau-blau. Wird hergestellt, indem man Filtrierpapier in ein wässrig-alkoholisches Extrakt von Heidelbeeren taucht und trocknet.

Holunderbeerpapier. Mit Säure rot, mit Alkali blau-grün. Zur Bereitung des Papieres dient der ausgepresste Saft der Holunderbeeren.

Hyacinthenpapier. Filtrierpapier wird mit einem konz. Extrakt von blauen Hyacinthenblüten durchtränkt. Das Reagenzpapier dient zum Nachweis von Ammoniak, durch welches es grün gefärbt wird.

Irispapier. Mit Säure rot, mit Alkali grün. Das neutrale Papier ist blau. Es wird erhalten, indem man Filtrierpapier in ein heisses wässriges Extrakt der blauen Blüten von *Iris versicolor* taucht und trocknet.

Malvenpapier. Mit Säure rot, mit Alkali blau-grün. 20 g Blüten von *Althaea rosea* werden mit 1 Liter 90%igen Alkohols unter Zusatz von wenig Ammoniak digeriert und abgepresst. Der Saft dient zur Herstellung des Reagenzpapieres.

Resazurinpapier. Mit Säure rot, mit Alkali blau.

Rheumpapier. Mit Säure gelb, mit Alkali rot. Zu einem kalten konz. Auszug von *Radix Rhei* fügt man einerseits einige Tropfen Ammoniak, andererseits etwas Phosphorsäure und tränkt mit den rot bzw. gelb gefärbten Lösungen Filtrierpapier. Das rote Papier dient zum Nachweis von Säuren, das gelbe zum Nachweis von Alkali.

Rosenpapier. Mit Säure rosenrot, mit Alkali hellgrün. Aus dem Extrakt der Blütenblätter von *Rosa gallica*.

Ultramarinpapier. Mit Säure farblos. Ultramarin wird mit Wasser gewaschen und mit einem wässrigen Dekokt von Carrageen (1 : 40) gemischt. Die Mixtur wird auf ungeleimtes Papier mittelst eines Haarpinsels übertragen. Das Papier dient zum Nachweis von freien Mineralsäuren in Thonerdesalzen.



Sachregister.

(Abkürzung „d. I.“ bedeutet „der Indikatoren“.)

A.

Ammoniak, normal 31.
Ammoniumchlorid 37.
Ammoniumsulfat 37.
Anwendung d. I. 8.
Azoerythrin 77.
Azolithmintinktur 81.

B.

Barytlaug, normal 30.
Basen schwache 10, 113.
— starke 10, 113.
Beleuchtung, künstliche 3.
— natürliche 2.
Bestimmung s. Titrierung.
Bier 100.
Blauholz 72.
Blutholz 72.
Borax 34.
Borsäure, Nachweis 95, 122.

C.

Calciumoxyd 34.
Calciumcarbonat 33, 70.
Campecheholz 72.
Coccus Cacti 58.
Cyankalium 18.

D.

Dissociation, elektrische 17.
— hydrolytische 17.
Dissociationstheorie 16.

E.

Einteilung d. I. 4.
Empfindlichkeit d. I. 10.
— variierende 12.
— gegen Kohlensäure 4, 27.
— der Reagenzpapiere 113.
Erythrinsäure 76.
Erythrit 76.
Erythrolein 77.
— -säure 77.
Erythrolithmin 77.

F.

Farbenumschlag 2.
— in der Wärme 29.
Fernambukholz 110.

H.

Hämatein 72.
Harn 71, 74, 121.
Härtebestimmung im Wasser 43.

I.

Indikatoren :

Äthylorange 53.
 Alizarin 75.
 Alizarinrön B. 105.
 Alizarin S. 71.
 Alizarinsulfosaures Na 71.
 Alizarinviolett 74.
 Alkannin 105.
 Alkannarot 105.
 Anthracenviolett 74.
 Apfelsinentinktur 105.
 Azolithmin 77.
 Benzaurin 105.
 Benzopurpurin B. 58.
 Brasilin 106.
 Brillantgelb 96.
 Chloroxydiphenylchinoxalin 107.
 Cochenille 58.
 Colein 106.
 Corallin 92.
 Curcuma 94.
 Curcumin W 96.
 Cyanin 106.
 Dianthin 44.
 Dimethylamidoazobenzol 54.
 Dimethylanilinorange 48.
 Dinitroamidophenol 108.
 Dioxyanthrachinon 75.
 Diphenylaminorange 47.
 Diphenylorange 47.
 Eosin-Methylenblau 106.
 Erythrosin 44.
 Eupittonsäure 106.
 Fernambukholz 110.
 Flavescin 103.
 Fluorescein 67.
 Gallein 73.
 Goldorange 48.
 Guajacol-Diazokörper 107.
 Guajactinktur 106.
 Hämatoxylin 72.
 Helianthin 53.
 Holunderbeersaft 107.
 Indigblauschwefelsäure 107.
 Jodeosin 44.
 Kongorot 55.
 Lakmoïd 60.
 Lakmus 76.
 Lehmann-Petri'scher Farbstoff 107.
 Lunge's Indikator 48.
 Luteol 107.
 Malvenextrakt 108.
 Mandarinorange 48.

Indikatoren :

Mesitylenchinon 108.
 Methylorange 48.
 Methylviolett 43.
 Molybdänsaures Ammon und Ferro-
 cyankalium 108.
 α -Naphtolbenzein 104.
 O-Nitrophenol 108.
 P- " 84.
 Orange I 93.
 — III 48.
 — IV 47.
 Orseille 75.
 Oxyisoxylchinon 108.
 Perezol 108.
 Phenacetolin 69.
 Phenolphthalein 96.
 Phyllocyanin 108.
 Picraminsäure 108.
 Pittakal 106.
 Poirriers Blau 108.
 Poirriers Orange III 48.
 Polysulfid-Indikator 109.
 Pyrosin 44.
 Resazurin 110.
 Resorcin-Benzein 110.
 Resorcinblau 60.
 Resorcinphthalein 67.
 Rosolsäure 92.
 Rotholz 110.
 Salicylsäure 110.
 Sandelholz 110.
 Santalin 110.
 Säuregelb 47.
 Tetrabromphenolphthalein 111.
 Tetrahydroellagsäure 111.
 Thymolphthalein 111.
 sym. Trinitrobenzol 111.
 Tropaeolin D. 48.
 Tropaeolin 00 47.
 — 000 93.
 Veilchenextrakt 111.

Indikatoren :
 Alkaliempfindliche 5, 40.
 Halbempfindliche 5, 65.
 Säureempfindliche 5, 86.
 Charakteristik 1.
 Klassifizierung 37.
 Konstitution 4, 19.
 Übereinstimmung 15.
 Jenenser Glas 3, 32.
 Jonentheorie 16.

K.

Kalilauge, normal 30.
 Kaliumbichromat 100.
 Kaliumbiodat 36.
 Kaliumtetraoxalat 35.
 Karminsäure 59.
 Kohlensäure 4, 27, 87.

L.

Lecanorsäure 76.

M.

Malachitgrün 2.
 Milch 100, 121.
 Mineralsäuren 41.

N.

β -Naphtolgrün 2, 62.
 Natriumoxalat 35.
 Natronlauge, normal 30.
 Natriumcarbonat 33.
 — normal 30.
 Neutralisationspunkt 2, 15.
 Normallösungen 30.

O.

Orcein 75, 77.
 Orcin 76.
 — -carbonsäure 76.
 Orseillinsäure 76.
 Oscillationstheorie 23.
 Oxalsäure 34.

R.

Reagenzpapiere:
 Alkanna 123.
 Benzopurpurin 118.
 Brasilin 124.
 Colein 124.
 Curcuma 122.
 Georginen 124.
 Guajac-Kupfersulfat 124.
 Hämatoxylin 119.
 Heidelbeer 124.
 Holunderbeer 124.
 Hyacinthen 124.

Reagenzpapiere:

Iris 124.
 Karmin 118.
 Kongo 117.
 Kreuzdorn 124.
 Lakmoïd 118.
 Lakmus 119.
 Malven 124.
 Methylorange 115.
 Phenolphtaleïn 123.
 Resazurin 124.
 Rheum 124.
 Rosen 124.
 Ultramarin 124.
 Roccellasäure 76.
 Ruberythrinssäure 75.

S.

Säuren, schwache 8.
 — starke 8.
 Salze schwacher Basen 27, 42, 102.
 — starker Basen 27, 51.
 — schwacher Säuren 42.
 — starker Säuren 92, 101.
 Salzsäure, normal 30.
 Schwefelsäure, normal 30.
 Schweflige Säure 41, 50, 66, 93.
 Seife 53.
 Soda 52.
 Spaniolithmin 77.

T.

Theorie d. I. 16.
 Tittersubstanzen 32.
 — -stellung 30, 49, 57, 98.
 Titrierung
 der Acidität des Bieres 100.
 — der Milch 100.
 — des Harns 71, 74.
 der Alkalien 42, 45, 51.
 — kolorimetrisch 46.
 — neben Carbonaten 70, 87.
 der Alkaloïde 43, 46.
 der Aluminiumsalze 92, 101.
 der Aminbasen 42, 51, 57, 102, 116,
 117.
 des Ammoniaks 42, 51, 57.
 der Basen 10, 42, 51, 57.
 der Borate 42, 51, 91, 95, 102.
 der Carbonate 43, 87, 100.
 der Chromate 43, 51, 91, 100.
 der Eisensalze 92, 101.

Titrierung

- der Essigsäure 42, 44, 48, 51, 86, 116.
- der Fettsäuren 101.
- heisser Lösungen 29.
- der Kohlensäure 87.
- organischer Säuren 8, 9, 42, 84, 100, 121.
- der Phosphorsäure 41, 51, 66, 90, 99.
- des Pyridins 42, 51, 57, 116, 117.
- der Säuren 8, 86, 99.
- der Seife 53.
- der Soda 52.
- der Sulfide 42, 51, 89.
- der Sulfite 41, 51, 66, 90, 93.
- der Weinsäure 36, 84, 121.
- der Zinksalze 92, 101.
- Beeinflussung derselben durch
 - Aceton 23.
 - Alkohol 23.
 - Aluminiumsalze 27.
 - Ammonsalze 26.

Titrierung

- Beeinflussung derselben durch
 - Chromsalze 27.
 - Eisensalze 27.
 - Kohlensäure 4, 27.
 - Magnesiumsalze 26.
 - Zinksalze 26.
 - die Konzentration 3, 14, 22.
 - die Temperatur 29.

U.

- Übereinstimmung d. I. 10.
- Uransalze, Nachweis 95, 122.
- Urmaasse 32.

V.

- Variierende Empfindlichkeit 12.
- Vergleichsfärbungen 2, 49.



C. W. KREIDEL's Verlag in Wiesbaden.

Durch jede Buchhandlung und Postanstalt des In- und Auslandes zu beziehen:

Zeitschrift
für
ANALYTISCHE CHEMIE.

Begründet von

R. Fresenius,

Herausgegeben von

den Directoren und Inhabern des Chemischen Laboratoriums Fresenius zu Wiesbaden:

Dr. Heinrich Fresenius,

Professor, Vorstand der agricultur-chemischen Versuchsstation des Vereins
Nassauischer Land- und Forstwirthe,

Dr. Wilhelm Fresenius und Dr. Ernst Hintz,

Professor

Professor.

Jährlich erscheinen 12 Hefte. — Preis: 18 Mark.

Das erste Heft des neuen Jahrgangs legt jede Buchhandlung zur Ansicht vor, auch ist die Verlagshandlung bereit, derartige an sie gelangende Wünsche zu erledigen.

Die Zeitschrift für analytische Chemie hat in ihrem Bestehen seit 1862 also vier Jahrzehnte hindurch bei den Chemikern und Fachgenossen im weiteren Sinne eine anerkannt hohe Stellung gewonnen. Unter den verwandten wissenschaftlichen Blättern ist wohl kaum ein zweites, welches in gleicher Art der Praxis dient wie der Wissenschaft. Von den bis jetzt erschienenen Jahrgängen ist noch eine kleinere Anzahl Exemplare vollständig vorhanden und durch den Verlag oder jede Buchhandlung zu beziehen. Bei gleichzeitigem Ankaufe der ganzen Serie oder des grössten Theiles der erschienenen Bände wird die Verlagshandlung eine entsprechende Preisermässigung eintreten lassen.

Etwaige Anfragen in dieser Beziehung wolle man direct an

C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden

gelangen lassen.

Neubauer u. Vogel, Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. Zehnte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Analytischer Theil in dritter Auflage bearbeitet von Professor Dr. **H. Huppert**. Preis M. 17.65, geb. M. 19.60.

Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. Von Dr. **Eugen Borgmann**. Zweite unter Aufnahme der vom Bundesrathe erlassenen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weins gänzlich neu bearbeitete Auflage von Professor Dr. **Th. Wilhelm Fresenius**. Mit zwei Tafeln in Farbendruck und 24 Holzschnitten im Text. Preis M. 4.60, gebunden M. 6.—

Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von Professor **Olof Hammarsten**. Vierte, völlig umgearbeitete Auflage. Preis M. 15.—, gebunden M. 17.—

Die Methoden der Bakterienforschung. Handbuch der gesammten Methoden der Mikrobiologie. Von Professor Dr. **Ferdinand Hueppe**. Fünfte verbesserte Auflage. Preis M. 10.65, geb. M. 12.—

Die Methoden der Praktischen Hygiene. Lehrbuch zur Untersuchung und Beurtheilung Hygienischer Fragen. Von Professor Dr. **K. B. Lehmann**. Zweite erweiterte, vollkommen umgearbeitete Auflage. Preis M. 18.60, gebunden M. 20.60.

Mikroskopie der Harnsedimente. Von Dr. **Albert Daiber**. Mit 106 Abbildungen auf 59 Tafeln. Preis M. 12.60.

Mikroskopie des Auswurfes. Von Dr. **Albert Daiber**. Mit 24 Abbildungen auf 12 Tafeln. M. 3.60.

Technologisches Wörterbuch. Deutsch-Englisch-Französisch. Herausgegeben von **C. Dill**, **E. von Hoyer** und **E. Röhrig**. Mit einem Vorwort von weil. **Karl Karmarsch**. 3 Bände. Vierte Auflage. Preis gebunden M. 40.—

*J. F. Bergmann — C. W. Kreidel's Verlag
in Wiesbaden.*

Anleitung

zur chemischen

Analyse des Weines

von

Dr. Eugen Borgmann.

Zweite unter Aufnahme der vom Bundesrathe erlassenen

Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines

Gänzlich neu bearbeitete Auflage.

Von

Professor Dr. Th. Wilhelm Fresenius.

Mit zwei Tafeln in Farbendruck und 24 Holzschnitten.

Preis 4 Mark 60 Pf., geb. 6 Mark.

E. Borgmann's verdienstvolles Werk, welches sich in Fachkreisen eine seltene Verbreitung verschafft hatte, ist durch die Neubearbeitung des erfahrenen Oenochemikers, Professor Dr. Wilh. Fresenius und gleichzeitig vortrefflicher Ausstattung von Seiten der Verlagsbuchhandlung unstreitig zu einem für den Lernenden, wie den Fachmann auf dem Gebiete der Weinchemie unentbehrlichen Lehrbuche umgestaltet worden. Zwei Tafeln in Farbendruck, Hefe- und Spaltpilzformen etc. darstellend, sind beigegeben.

Die Durchsicht des stets mit Kritik und strenger Sonderung des Wesentlichen vom Unwesentlichen durchgeführten Werkes befriedigt durch die einfache, klare Darstellung, welche bestrebt ist, die auf diesem für den Sachverständigen so schwierigen Gebiete durch die wissenschaftliche Forschung und Erfahrung gewonnenen Thatsachen für die chemische Arbeit, sowie auch für die Beurtheilung festzustellen und zu verwerthen. Der wissenschaftlichen Literatur ist stets durch entsprechende Hinweise gedacht, durch Abbildungen im Texte das Verständniss gefördert und dem Anfänger dadurch Erleichterung geschaffen.

Der Abschnitt „Beurtheilung des Weines“ verräth wohlthuend den erfahrenen Sachverständigen, welcher nicht am Schreibtische seine Kritik gefertigt hat.

Die zweite Auflage des Borgmann'schen Werkes begrüßen wir daher freudigst und wünschen derselben die wohlverdiente Verbreitung.

Hilger (Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel.)

... Für Nahrungsmittel-Chemiker, Oenologen und Oenochemiker wird das Werk ein zuverlässiger Rathgeber sein, der wohl auf alle einschlägigen Fragen die richtige Antwort gibt.

Prof. Dr. E. List (Chemiker-Zeitung).

Lehrbuch
der
Physiologischen Chemie

VON

Olof Hammarsten,

o. ö. Professor der medicinischen und physiologischen Chemie an der Universität Upsala.

Vierte völlig umgearbeitete Auflage.

Preis: M. 15.—, gebunden M. 17.—.

Inhalt: I. Einleitung. — II. Die Proteinstoffe. — III. Die Kohlehydrate. — IV. Das Thierfett. — V. Die thierische Zelle. — VI. Das Blut. — VII. Chylus, Lymphe, Transsudate und Exsudate. — VIII. Die Leber. — IX. Die Verdauung. — X. Gewebe und Binde substanzgruppe. — XI. Die Muskeln. — XII. Gehirn und Nerven. — XIII. Die Fortpflanzungsorgane. — XIV. Die Milch. — XV. Die Haut und ihre Ausscheidungen. — XVI. Der Harn. — XVII. Chemie der Athmung. — XVIII. Der Stoffwechsel bei verschiedener Nahrung und der Bedarf des Menschen an Nahrungsstoffen.

Das vorliegende umfangreiche Werk bezweckt, den Studirenden und Aerzten eine kurzgedrängte Darstellung der Hauptergebnisse der physiologisch-chemischen Forschung und der Hauptzüge der physiologisch-chemischen Arbeitsmethoden zu liefern. Es zerfällt in 18 Capitel und behandelt die wichtigsten physiologischen und chemischen, sowie auch die pathologisch-chemischen Thatsachen über Proteinstoffe, Kohlehydrate, Thierfett, thierische Zellen, Blut, Chylus, Lymphe, Leber, Verdauung, Bindegewebe, Muskeln, Gehirn, Nerven, Fortpflanzungsorgane, Milch, Harn, Haut, Athmung und Stoffwechsel. Der Inhalt des Werkes ist insofern sehr praktisch angeordnet, als die rein analytisch-chemischen Mittheilungen durch kleineren Druck von dem Hauptinhalte geschieden worden sind. Der Leser hat es demnach in der Hand, die eine oder die andere Art der Belehrung zu wählen und erspart dadurch unter Umständen Zeit und Mühe. Eine andere sehr praktische Einrichtung, durch welche das Nachschlagen besonders erleichtert wird, sind die fortlaufend am Rande beigefügten Inhaltsangaben, während am Schlusse des Werkes ein sehr ausführliches allgemeines Sachregister die Brauchbarkeit des Buches noch erhöht.

Das Werk ist ein Lehrbuch und gleichzeitig ein Nachschlagebuch. Es wird mit gleichem Vortheil sowohl zum Studiren, als auch zur gelegentlichen Orientirung gebraucht werden können und nicht zum Mindesten auch als zuverlässiges Handbuch bei physiologisch-chemischen Arbeiten.

Pharm. Zeitung

Die vorliegende Auflage ist wesentlich erweitert und verbessert. Einmal sind die wichtigsten Litteraturnachweise gegeben, sodann sind die Nahrungsmittel noch wesentlich eingehender als früher besprochen. Wenn das Buch auch zunächst für das Studium der physiologischen Chemie bestimmt ist, so ist es doch nicht minder empfehlenswerth für alle chemischen Laboratorien, in denen Nahrungsmittel, Harn u. s. w. untersucht und beurtheilt werden.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Soeben ist **neu** erschienen:

Die Methoden
der
Praktischen Hygiene.
Lehrbuch

zur

Untersuchung und Beurtheilung hygienischer Fragen.

für

Aerzte, Chemiker und Juristen.

von

Dr. K. B. Lehmann,

O. Professor der Hygiene und Vorstand des Hygienischen Instituts an der
Universität Würzburg.

Mit 146 Abbildungen.

Zweite erweiterte, vollkommen umgearbeitete Auflage.

Preis 18 M. 60 Pf., gebunden 20 M. 60 Pf.

Die seit dem Erscheinen der ersten Auflage verflossenen zehn Jahre haben eine so ausserordentliche Fülle von Einzelarbeiten auf dem grossen Gebiete der Hygiene hervorgebracht, dass eine gründliche Umarbeitung fasst aller Abschnitte des ganzen Buches und eine gründliche Erneuerung der Litteraturangaben geboten war. Dabei sind besonders die Kapitel Wasser, Wein, Fette, Wohnung, Desinfektion sowie das Register gleichzeitig sehr bedeutend erweitert worden, der Gesamtinhalt des Buches ist um etwa 40% vergrössert, was aber durch Anwendung eines veränderten Satzes nur zum Theil auffällt. In der bewährten Grundanlage des Buches ist möglichst wenig geändert, doch erschien es zweckmässig neben den ausführlichst auch dem Anfänger verständlich geschilderten Hauptmethoden im Interesse der eigentlichen Fachgenossen diesmal zahlreiche seltener angewendete aber werthvolle Methoden theils kurz zu beschreiben, theils so zu citiren, dass sie leicht aufgefunden werden könnten. Durch reichliche Verwendung von Kleindruck ist es gelungen, den Wert des Buches erheblich zu erhöhen, ohne seine Uebersichtlichkeit zu schmälern.

Neubauer und Vogel

Anleitung

zur

qualitativen und quantitativen

Analyse des Harns.

Zehnte umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Analytischer Theil

in dritter Auflage bearbeitet von

Dr. H. Huppert,

o. ö. Professor der Medic. Chemie an der k. k. deutschen Universität zu Prag.

Mit 4 lithographirten Tafeln und 55 Holzschnitten.

Preis: 17 Mark 65 Pfg., gebunden in Halbfranz 19 Mark 60 Pfg.

Die verhältnissmässig rasche Aufeinanderfolge der verschiedenen Auflagen dieses in Fachkreisen selten verbreiteten Werkes des verdienstvollen Forschers legt am besten dafür Zeugnis ab, wie unentbehrlich der vom Verfasser neu bearbeitete „Neubauer und Vogel“ für den Studirenden sowohl als auch für den mit der Materie bereits Vertrauten geworden ist. Was dem Fachmann das Handbuch besonders werthvoll erscheinen lässt, ist der Umstand, dass die zuverlässigeren Methoden und die diese begründenden Thatsachen in möglichst knapper, mit dem Verständnisse, selbst des Ungeübteren, noch verträglicher Fassung, dabei aber doch mit einer solchen Ausführlichkeit beschrieben werden, dass das Nachlesen der Originalabhandlungen ganz und gar entbehrt werden kann.

(Pharmaceutische Zeitung 1898.)

Der Kritiker, welcher an die Besprechung des Handbuches von Neubauer und Vogel herantritt, befindet sich in dem Maasse in Verlegenheit, als die Auflagen dieser allenthalben bekannten Anleitung zur Harnanalyse sich vermehren; denn immer muss er das gleiche wiederholen: dass wir zur Zeit ein Werk, welches mit solch umfassender Kenntnis redigiert ist, nicht besitzen und, wenn wir mit prophetischem Blick voraussagen sollen, wohl auch nie mehr bekommen werden. Es ist daher überflüssig, den ausnahmslos günstigen Beurtheilungen eine weitere anzureihen. Der Hinweis möge genügen, dass das Handbuch in seiner Ausführlichkeit so vollkommen ist, um das Hinzuziehen eines Commentars oder einer Original-Arbeit entbehrlich zu machen. Unser Gesamturtheil ist daher, dass wir in dem Handbuche von Neubauer und Vogel ein Werk von hoher Bedeutung besitzen, welches uns einer jeglichen Empfehlung entbehrt.

(Berichte der Deutschen Pharmaceut. Gesellschaft.)

Das bekannte vorzügliche Werk von Neubauer und Vogel, das viel mehr enthält, als der Titel besagt, da es nicht nur über den Harn, sondern über den grösseren Theil der physiologischen Chemie überhaupt erschöpfend unterrichtet, liegt nach nunmehr 8 Jahren in einer neuen Auflage vor. Es ist natürlich, dass die Riesenfortschritte der physiologischen Chemie dieser 10. Auflage eine grosse Fülle von neuem Stoff zugeführt haben, der von Huppert übersichtlich geordnet und dargestellt ist. Auf den reichhaltigen Inhalt näher einzugehen würde viel zu weit führen, zumal Ausstellungen nach Ansicht des Ref. überhaupt nicht zu machen sind. *(Schmidt's Jahrbücher der Medicin.)*

Erläuterungen
zur
qualitativen Analyse
anorganischer Körper

in Bezug auf die
**praktischen Hilfsmittel und den planmässigen Gang
derselben.**

Von
Dr. Alexander Spraul.

Mit 50 Abbildungen im Texte.

— Preis: 3 Mark 60 Pf. —



Das Buch ist sehr wohl geeignet, dem angehenden Analytiker als erklärender Führer zur Seite zu stehen. Die Sprache erfreut durch Klarheit und Verständlichkeit und gern vermisst man den trockenen schematischen Ton, welcher vielen kleinen Hilfs- und Lehrbüchern der chemischen Analyse eigen ist. Die Abbildungen sind ebenfalls klar und deutlich und mit grosser Sauberkeit ausgeführt.

Chemiker-Zeitung.

Das Buch ist zweifelsohne sehr gut geeignet, den Studirenden in das Gebiet der qualitativen Chemie einzuführen.

Deutsche Chemiker-Zeitung.

Das Buch dürfte den angehenden Studirenden der Chemie als Anleitung zum richtigen Gebrauch der Geräthe und zur richtigen Anstellung der Operationen, sowie als Ergänzung der vorhandenen Leitfäden und Tabellen gewiss von Nutzen sein.

Pharmac. Centralhalle.

Die Methoden
der
Bakterien-Forschung.

Handbuch der gesammten Methoden der Mikrobiologie

von

Dr. Ferdinand Hueppe,

Professor der Hygiene an der Universität zu Prag.

Fünfte verbesserte Auflage.

Mit 2 Tafeln in Farbendruck und 68 Holzschnitten.

Preis: Mark 10.65.

— — — In die mikroskopische Technik, welche so schwierig einer schriftlichen Mittheilung sich fügt, wird der Leser, angeregt durch die geschmackvolle Bearbeitung der Formen der Mikroorganismen, mit Geschick eingeführt und sein Interesse daran durch die Darstellungsweise dauernd gefesselt. Einer nicht polemisirenden, aber stillschweigend geübten Kritik verdanken wir es, dass der Vorzug der Vollständigkeit nicht unter der Last des massenhaft Ueberflüssigen verloren geht; wo das Wort nicht ausreicht, ist geschickt das Bild ihm zur Seite gesetzt. Besonders hervorzuheben ist die Einführung der neuesten Färbungsmethoden und die grössere Berücksichtigung anderer Mikroorganismen neben den Bakterien, so dass das Werk jetzt zu einem »Handbuch der gesammten Methoden der Bakteriologie« erweitert ist.

Einer besonderen Empfehlung bedarf nach alledem das gediegene, sowohl für den Anfänger, als nicht minder auch für die Fortsetzung des eigenen Studiums trefflich geeignete Werk nicht.

Verlag von J. F. Bergmann, Wiesbaden.

Jahresbericht
über die
Fortschritte der Thier-Chemie
oder der
Physiologischen und pathologischen Chemie.

Begründet von weil. Prof. Dr. **Rich. Maly.**

XXIX. Band: Ueber das Jahr 1899.

Herausgegeben und redigirt von

Prof. Dr. **M. v. Nencki** und Prof. **Rud. Andreasch**
in St. Petersburg. in Wien.

Unter Mitwirkung von

Dr. Martin Hahn, Univ.-Docent in München; Dr. O. Hammarsten, Univ.-Prof. in Upsala; Dr. E. Herter, Univ.-Docent in Berlin; Dr. J. Horbaczewski, Univ.-Prof. in Prag; Dr. L. Liebermann, Prof. in Budapest; Dr. O. Loew, Univ.-Docent in Tokio; Dr. J. Pruszyński in Warschau; Dr. A. Samojloff in Moskau; Dr. Siegfried, Univ.-Docent in Leipzig; Dr. E. Wein, I. Assistent an der kgl. bayer. landw. Central-Versuchsstation in München; Dr. H. Zeehuisen in Amsterdam.

Preis: 25 Mark.

Inhaltsübersicht.

I. Eiweissstoffe und verwandte Körper. — II. Fett. Fettbildung und Fettresorption. — III. Kohlehydrate. — IV. Verschiedene Körper. — V. Blut. — VI. Milch. — VII. Harn und Schweiss. — VIII. Verdauung. — IX. Leber und Galle. — X. Knochen und Knorpel. — XI. Muskeln und Nerven. — XII. Verschiedene Organe. — XIII. Niedere Thiere. — XIV. Oxydation, Respiration, Perspiration. — XV. Gesamtstoffwechsel. — XVI. Pathologische Chemie. — XVII. Enzyme, Fermentorganismen, Fäulniss, Desinfection. — XVIII. Toxine, Toxalbumine, Bacterienproteine, natürliche Widerstandsfähigkeit (Alexine), künstliche Immunität (Antitoxine), Heilung. — Sachregister. — Autorenregister.

Mikroskopie des Auswurfes.

Von

Dr. Albert Daiber,

Physiologisches und Bakteriologisches Laboratorium Zürich.

Mit 24 Abbildungen auf 12 Tafeln. — geb. M. 3.60.

D. trennt organisirte und nicht organisirte Elemente. Die ersteren, zu denen die Blutkörperchen, die Epithelien, die Fibringerinnsel, die elastischen Fasern, die Parasiten und noch manche andere Dinge gehören, sind die weitaus wichtigeren und nehmen einen wesentlich grösseren Raum in D.'s Buche ein, als die nicht organisirten Elemente, die Cholesterinkrystalle, die Charcot-Leyden'schen Krystalle, die Niederschläge von Leucin, Tyrosin, Hämatoidin, oxalsaurem Kalk und Tripelphosphat. D.'s Anleitungen zur Herstellung der verschiedenen Präparate sind klar und anschaulich, gegen die Abbildungen wüssten wir nichts einzuwenden. Besonderen Werth legt D. auf die ungefärbten Präparate aus dem Auswurfe Tuberculöser. Manche von den jüngeren Aerzten werden solche Präparate noch niemals gesehen haben, uns älteren sind sie aus der Vor-Bacillenzzeit gut bekannt. D. meint, sie gäben ein besseres Bild von dem Zustande der kranken Lunge als die jetzt üblichen Präparate, in denen nur die gefärbten Bacillen auffallen. *Dippe i. Schmidt's Jahrbücher.*

Mikroskopie der Harnsedimente.

Von

Dr. Albert Daiber,

Physiologisches und Bakteriologisches Laboratorium Zürich.

Mit 106 Abbildungen auf 53 Tafeln. — Preis M. 12.60.

Die Uroskopie ist eine Wissenschaft, welche eigentlich nur der Medicin angehört, bei der heutzutage aber üblichen Arbeitstheilung sehr oft auch in chemischen Laboratorien, wo Harnanalysen angefertigt werden, mit berücksichtigt werden muss. Dies ist nur möglich, wenn dem die Untersuchung Ausführenden ein mit vielen zuverlässigen Abbildungen ausgestattetes Werk zur Verfügung steht. Auch dem angehenden Mediciner und dem unerfahrenen jungen Arzte ist ein derartiges Hülfsbuch unentbehrlich, denn er kann die Fülle dessen, was im Harnsedimente Kranker mit dem Mikroskope wahrgenommen werden kann, unnmöglich vom einmaligen Sehen in der Klinik im Kopfe behalten. Für beide Zwecke ist es wünschenswerth, dass die nicht sehr grosse Zahl der vorhandenen Bilderwerke von Zeit zu Zeit durch neu hinzukommende vermehrt und der Preis derselben durch die entstehende Concurrenz etwas herabgesetzt wird. Von diesem Gesichtspunkte aus begrüssen wir das vorliegende neue Werk mit Freuden. Es liefert eine grosse Anzahl von Originalbildern und einen kurzen beschreibenden Text dazu. Das Dargestellte und Beschriebene sind Epithelien, Blutgebilde, die verschiedensten Formen von Cylindern und Krystallen, Spermatozoiden, Urethralfäden, Mikroben, Pilze, Würmer etc. Auch diejenige Form der Centrifuge, welche zur raschen Gewinnung von Harnsedimenten heutzutage mit viel Erfolg verwendet wird, ist abgebildet. Es unterliegt keinem Zweifel, dass dieses Buch seinen Leserkreis finden wird. Bilder und Text sind fast ausnahmslos tadellos. *Prof. R. Robert (Dorpat).*

Die
Schmiermittel.

Methoden

zu ihrer

Untersuchung und Werthbestimmung

von

Josef Grofsmann,

Oberingenieur der Oesterreichischen Nordwestbahn.

Mit 25 Textabbildungen.

Preis M. 4.80.

Die Litteratur über Schmiermittel ist jüngst sehr bereichert, und trotzdem kann man nicht sagen, dass das uns heute vorliegende Buch nicht volle Existenz-Berechtigung hätte; es steht wieder auf einem durchaus anderen Standpunkte als die früher erschienenen. Das Werk berücksichtigt Alles, was dem Techniker, dem Betriebs-Chemiker und -Ingenieur nützlich sein kann, zeigt allen Fabrikanten von Schmiermitteln die Wege, auf welchen sie zu einem auch den Anforderungen der Marine und der Eisenbahnen genügenden Schmieröl gelangen, begründet die verschiedenen von Behörden und Privaten an die Schmiermittel gestellten Anforderungen und gibt an, welche physikalischen und chemischen Eigenschaften den Schmierölen für bestimmte Zwecke eigen sein müssen, mit einem Worte: das Buch trägt die Kenntniss über Schmiermittel in alle jene Kreise, welchen an dieser Kenntniss gelegen sein muss. Darum ist dem Werk auch die weiteste Verbreitung zu wünschen, und kann es allen Interessenten auf das Wärmste empfohlen werden.

Chemiker-Zeitung XVII.

Naturwissenschaftliche Einführung
in die
Bakteriologie

von

Dr. Ferdinand Hueppe,

Professor der Hygiene an der deutschen Universität
zu Prag.

Mit 28 Holzschnitten im Texte. — Preis 6 M.

Verfasser nennt sein Werk selbst den ersten Versuch einer kritischen, zusammenfassenden Darstellung der Bakteriologie, der sich grundsätzlich und durchgreifend auf den naturwissenschaftlichen Gesichtspunkt stützt, um die Lehre von den Ursachen der Fäulniss, Gährungen und Seuchen und deren Verhütung und Bekämpfung frei von aller Ontologie zu entwickeln. Er hat seine Arbeit für alle bestimmt, welche sich naturwissenschaftlich mit den Standpunkten und Fortschritten der Bakteriologie vertraut machen wollen und seine Ausführungen in zahlreichen Fällen durch anschauliche Zeichnungen erläutert. Das Werk behandelt in 8 Haupteintheilungen die Formen und Lebensäusserungen der Bakterien, die Beschreibung der wichtigsten krankheitserregenden Bakterien, die Ursachen der Seuchen, die etwaige Bekämpfung und Heilung der letzteren, die Seuchenfestigkeit, Schutz- und Heilimpfungen und die Geschichte der Bakteriologie. Nach dem Gesagten werden Mediziner sowohl, als auch Pharmaceuten, Chemiker, Botaniker u. A. m. das Buch mit gutem Nutzen verwenden können.

(Pharmac. Zeitung.)

Die
FORMEN DER BAKTERIEN

und ihre Beziehungen

zu den

Gattungen und Arten.

Von

Dr. FERDINAND HUEPPE,

Professor der Hygiene an der Deutschen Universität zu Prag.

Mit 24 Holzschnitten. Geheftet. Preis M. 4.—

Inhaltsverzeichnis.

- I. Die älteren Anschauungen über die Bakterien. Sind die Bakterien Thiere oder Pflanzen? Sind spezifische Trennungen unter denselben möglich?
- II. Unterscheidung zwischen naturhistorischen Arten, Formarten und physiologischen Arten. Unmöglichkeit nach einer Form Arten zu bestimmen. System von F. Cohn.
- III. Negation des Speciesbegriffes. Gehören alle Bakterien zu einer Art oder Gattung? Sind die Formen nur Anpassungserscheinungen?
- IV. Controverse über den Speciesbegriff und die Bedeutung der Form für die Artbestimmung.
- V. Stellung der Aufgabe. Gibt es monomorphe, relativ einförmige und entschieden pleomorphe Arten unter den Bakterien? Erweiterung des Begriffes Bakterien. — Spaltpflanzen, Spaltalgen und Bakterien.
- VI. Passt sich die Form geänderten Aussenverhältnissen an? Breite der Variabilität. Gestattet die Gesamtheit der Formen ächte Arten oder nur Formarten abzugrenzen?
- VII. Welchen Einfluss haben Veränderungen der Funktion auf die Form? Arten. Varietäten und Ernährungsmodificationen. Abschwächung oder Transformismus? — Spezifische Formen und spezifische Organismen.
- VIII. Die Bedeutung der Zoogloea zur Abgrenzung von Gattungen und Arten. — Chemische und mechanische Einflüsse des Substrates auf die Bildung der Zoogloea.
- IX. Die Wuchsformen der Bakterien. — I. Die Einzelzellen; typische Formen. — Die Einzelzellen als vegetative Formen. A. Kokkenform; B. Stäbchenform; C. Schraubenform. — II. Die freilebenden Einzellzellen; die Zelltheilung. — Bewegungsorgane, Cilien. — III. Die Verbände der Einzelzellen. A. Ketten und Fäden; B. Flächenförmige Anordnung; C. Packetbildung; D. Unregelmässige Gruppen. — IV. Degenerationsformen und regressive Metamorphose. — V. Formen der Zoogloea.
- X. Fructification der Bakterien. — Endogene Sporen; Gonidien, einfache Sporen, Arthrosporen; Pleomorphie der Fructificationsorgane; Keimung der Arthrosporen; Bildung und Keimung der endogenen Sporen.
- XI. Gattung der Bakterien. — A. Bakterien mit Bildung endogener Sporen; B. Bakterien mit Bildung von Arthrosporen incl. der Bakterien, deren Fructification unbekannt ist. Bestimmung der Bakterien.
- XII. Phylogenetische Beziehungen der Bakterien.

Geschichte des Chemischen Laboratoriums

zu Wiesbaden

während der zweiten 25 Jahre seines Bestehens

von **Prof. Dr. H. Fresenius.**

Zur Feier des 50jährigen Bestehens der Anstalt.

Mit einer Bildnisstafel aus der Kunstanstalt von Meisenbach, Riffarth & Co. in Berlin, und zwei Grundrissen.

Preis 2 Mark 40 Pfg.

Beiträge

zur

mikrochemischen Analyse.

Von

H. Behrens.

(Separatabdruck aus der Zeitschrift für analytische Chemie XXX.)

Preis 2 Mark.

Die Milch

ihre häufigeren Zersetzungen und Verfälschungen mit specieller
Berücksichtigung ihrer Beziehungen zur Hygiene.

Von

Dr. Hermann Scholl.

Mit Vorwort von Prof. Dr. **F. Hueppe.**

Mit 17 Abbildungen.

Preis 3 M. 60 Pf.

Anleitung

zur

qualitativen und quantitativen Analyse der Milch

für **Chemiker, Pharmaceuten und Aerzte.**

Von Dr. **Emil Pfeiffer.**

Preis 2 Mk. 40 Pfg.

Verlag von J. F. Bergmann in Wiesbaden.

Technologisches Wörterbuch.

Deutsch-Englisch-Französisch.

Gewerbe, Civil- und Militär-Baukunst, Artillerie, Maschinenbau, Eisenbahnwesen, Strassen-, Brücken- u. Wasserbau, Schiffbau u. Schifffahrt, Berg- u. Hüttenwesen, Mathematik, Physik, Elektrotechnik, Chemie, Mineralogie u. a. m. umfassend.

Bearbeitet von

E. Althans, L. Bach, C. Biedermann, C. Dill, Th. Freund, F. C. Glaser, J. Hartmann, E. Heusinger von Waldegg, E. von Hoyer, H. Kayser, E. Kayser, H. Keller, G. Leonhard, A. Lüdicke, F. E. Matthiesen, O. Mothes, G. A. von Oppermann, E. Röhrig, C. Rumpf, W. Särgert, F. von Sandberger, E. Schiller, B. Schönfelder, A. Schück, G. Ph. Thaulow, W. Unverzagt, H. Wedding und E. Weiss.

Herausgegeben von

C. Dill, E. von Hoyer und E. Röhrig.

Mit einem Vorwort von

weil. **Karl Karmarsch.**

I. Band:

Deutsch - Englisch - Französisch.
Vierte Auflage M. 10.

II. Band:

Englisch - Deutsch - Französisch.
Vierte Auflage M. 12.

III. Band:

Französisch - Deutsch - Englisch.
Dritte Auflage M. 12.

Für alle im Dienste der Industrie stehenden und das Verständniss der englischen und französischen technischen Litteratur wünschenden Personen, für Maschinentechniker, Technologen, Chemiker, Architekten und Bau-Ingenieure, Eisenbahnbeamte, Bergleute, Militärs, Offiziere der Kriegs- und Handelsmarine, Marine-Ingenieure, Rheder und alle an der Schifffahrt Betheiligten ist das Technologische Wörterbuch als unentbehrlicher und treuer Rathgeber warm zu empfehlen.

Glaser's Annalen für Gewerbe und Bauwesen.

Das Werk hat sich selbst so weite Verbreitung verschafft, dass es kaum einer weiteren Empfehlung bedarf, sondern nur die Pflicht vorliegt, im Interesse unseres Leserkreises auf das Erscheinen der neuen Auflage aufmerksam zu machen.

Zeitschrift für das Berg- und Hüttenwesen im Preuss. Staate.

Den chemischen Theil hat auch diesesmal Prof. E. v. Hoyer übernommen, das Eisenhüttenwesen Geh. Bergrath H. Wedding, das übrige Hüttenwesen E. Schiller und E. Röhrig. — Hiernach erscheint jede weitere Empfehlung dieses vortrefflichen Werkes überflüssig. *Zeitschrift für chemische Industrie.*

Eine Neubearbeitung, welche allen Wandlungen und Fortschritten der technologischen Wissenschaften Rechnung trägt und auf der Höhe der Zeit steht. *Chemiker-Zeitung.*

Chemische Untersuchungen von Mineralquellen.

Ausgeführt im

Laboratorium Fresenius in Wiesbaden.

Arienheller , Arienheller Sprudel, Dreikönigsquelle, untersucht von E. Hintz 1898	—	Mark 80 Pf.
Assmannshausen , warme Quelle zu Assmannshausen, untersucht von R. Fresenius 1876	—	" 80 "
Berlin , Soolquelle im Admiralsgartenbad, untersucht von R. Fresenius 1888	—	" 80 "
— Soolquelle „Louise“ im Bad „Oranienplatz“ (Louisenufer 22) Filiale vom Admiralsgartenbad zu Berlin, untersucht von R. Fresenius und H. Fresenius 1889	—	" 80 "
— Soolquelle „Paul I“ in der Badeanstalt „Soolquelle Paul I“ (Paulstrasse 6), Filiale vom Admiralsgartenbad zu Berlin, untersucht von R. Fresenius und H. Fresenius 1889	—	" 80 "
— Soolquelle „Bonifacius“ in der Badeanstalt „Soolquelle Bonifacius“ (Lützowstrasse 74), Filiale vom Admiralsgartenbad zu Berlin, untersucht von R. Fresenius und H. Fresenius 1890	—	" 80 "
— Soolquelle „Martha“ in der Badeanstalt „Soolquelle Martha“ (Friedrichstrasse 8), Filiale vom Admiralsgartenbad zu Berlin, untersucht v. R. Fresenius u. H. Fresenius 1890	—	" 80 "
Bertrich , Trink- oder Bergquelle, untersucht von R. Fresenius und E. Hintz 1891	—	" 80 "
Birresborn , Mineralquelle zu Birresborn in der Eifel, untersucht von R. Fresenius 1875 (vergriffen)	—	" — "
Biskirchen , Mineralquelle bei Biskirchen im Lahuthal, untersucht von R. Fresenius 1876	—	" 80 "
— Gertrudisquelle, untersucht von R. Fresenius und E. Hintz 1890	—	" 80 "
Budapest , Hunyadi János-Bittersalz-Quellen des Herrn Andreas Saxlehner, untersucht von R. Fresenius 1878	—	" 80 "
Colberg , Wilhelmsquelle im neuen Soolbade, untersucht von R. Fresenius 1882 (vergriffen)	—	" — "
Crefeld , Crefelder Sprudel, untersucht von R. Fresenius und E. Hintz 1896	—	" 80 "
Driburg , Trinkquelle, Herster Mineralquelle und Saatzer Schwefelschlamm untersucht von R. Fresenius 1866	—	" 80 "
— Caspar-Heinrich-Quelle, untersucht von R. Fresenius und H. Fresenius 1889	—	" 80 "
Eilsen , Julianenbrunnen und Georgenbrunnen, untersucht von R. Fresenius 1891	—	" 80 "
Ems , Die Mineralquellen zu Ems, untersucht v. R. Fresenius 1851	1	" — "
— Felsenquelle Nr. 2, genannt Augustaquelle, untersucht von R. Fresenius 1865 (vergriffen)	—	" — "
— Victoriaquelle, untersucht von R. Fresenius 1869	—	" 60 "
— Römerquelle, untersucht von R. Fresenius 1870	—	" 80 "
— Kränchen, Fürstenbrunnen, Kesselbrunnen und neue Badequelle, untersucht von R. Fresenius 1872	1	" — "
— Wappenquelle, untersucht von R. Fresenius 1876	—	" 60 "
— Kaiserbrunnen, untersucht von R. Fresenius 1878	—	" 80 "
Fachingen , Mineralquelle zu Fachingen, untersucht von R. Fresenius 1861	—	" 80 "
Geilnau , Mineralquelle zu Geilnau, unters. v. R. Fresenius 1857	—	" 80 "
Gross-Karben , Neuer Selser-Brunnen, untersucht von R. Fresenius 1874 (vergriffen)	—	" — "

Hamburg-Barmbeck , artesischer Brunnen des Theresienbades, untersucht von R. Fresenius und E. Hintz 1897	—	Mark	80	Pf.
Helmstedt , Carls-Quelle, untersucht von R. Fresenius 1873	—	"	80	"
Homburg , Louisenquelle, untersucht von R. Fresenius 1858	—	"	60	"
— Kaiserbrunnen und Ludwigsbrunnen untersucht von R. Fresenius 1863	1	"	—	"
— Elisabethenquelle, unters. v. R. Fresenius 1864 (vergriffen)	—	"	—	"
— Stahlbrunnen, untersucht von R. Fresenius 1872	—	"	80	"
Kiedrich , Sprudel im Kiedrichthal bei Eltville a. Rh. untersucht von H. Fresenius 1900	—	"	80	"
Kreuznach , Elisabeth- und Victoriaquelle, untersucht von R. Fresenius und H. Fresenius	—	"	80	"
Kronthal , Wilhelmsquelle, untersucht von R. Fresenius 1878	—	"	80	"
Lamscheid , Lamscheider Mineral-Brunnen, untersucht von R. Fresenius 1869 (vergriffen)	—	"	—	"
— Lamscheider Stahlbrunnen Emma Heilquelle untersucht von H. Fresenius 1899	—	"	80	"
Langenschwalbach , Die Mineralquellen von Langenschwalbach, untersucht von R. Fresenius 1854	1	"	—	"
Neudorf , Die 5 Mineralquellen zu Neudorf in Böhmen, untersucht von R. Fresenius 1876 (vergriffen)	—	"	—	"
Neuenahr , Grosser Sprudel, untersucht von R. Fresenius u. E. Hintz 1894	—	"	80	"
Neustadt-Eberswalde , Königsquelle, unters. v. R. Fresenius 1892	—	"	80	"
Niederselters , Die Mineralquelle zu Niederselters, untersucht von R. Fresenius 1863	—	"	80	"
Oberlahnstein , Victoria-Sprudel, unters. v. R. Fresenius 1893	—	"	80	"
Oedenburg , Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnen bei Oedenburg in Ungarn, untersucht von R. Fresenius 1873	—	"	60	"
Oelheim , Marienquelle, untersucht von R. Fresenius 1886	—	"	80	"
Offenbach a. Main , Kaiser-Friedrich-Quelle untersucht von R. Fresenius 1889	—	"	80	"
Rappoltsweller , Carolaquelle, untersucht von R. Fresenius u. E. Hintz 1889	—	"	80	"
Ronneburg , Eulenhoefer Quelle, untersucht von R. Fresenius u. E. Hintz	—	"	80	"
Salzbrunn , Oberbrunnen zu Salzbrunn in Schlesien, untersucht von R. Fresenius 1882	—	"	80	"
Schlangenbad , Die Quellen zu Schlangenbad, untersucht von R. Fresenius 1851	—	"	60	"
— Die warmen Quellen zu Schlangenbad, untersucht von R. Fresenius 1878	—	"	80	"
Selters , neue Selterser Mineralquellen zu Selters bei Weilburg a. d. Lahn, untersucht von H. Fresenius 1898	—	"	80	"
Stettin , Stettiner Stahlquelle, untersucht von R. Fresenius	—	"	80	"
Tönnisstein , Heilbrunnen und Stahlbrunnen, untersucht von R. Fresenius 1869 (vergriffen)	—	"	—	"
Warmbrunn in Schlesien, Antonienquelle, untersucht von R. Fresenius und H. Fresenius 1890	—	"	80	"
Weilbach , Die Mineralquelle zu Weilbach, untersucht von R. Fresenius 1856	—	"	80	"
— neue Natronquelle, untersucht von R. Fresenius 1860	—	"	40	"
Werne in Westfalen, warme Soolquelle zu Werne, untersucht von R. Fresenius 1877 (vergriffen)	—	"	—	"
Wiesbaden , Kochbrunnen, untersucht von R. Fresenius 1850	1	"	—	"
— Neue Untersuch. d. Kochbrunnens v. R. Fresenius 1886	—	"	80	"
— Schützenhofquelle, untersucht von H. Fresenius 1886	—	"	80	"
— Adlerquelle, unters. v. R. Fresenius u. H. Fresenius 1896	—	"	20	"
— Thermalquelle des Augusta-Victoriabades, untersucht von R. Fresenius und E. Hintz 1896	—	"	80	"
Wildungen , Georg Victor-Quelle, unters. v. R. Fresenius 1892	—	"	80	"

Ueber die
Untersuchung und das Weichmachen
des
Kesselspeisewassers.

Von

Edmund Wehrenfennig,

Inspector der k. k. priv. Oesterreichischen Nordwestbahn.

Gross Quart mit 2 Tafeln. Preis 3 Mark.

In diesem Werke hat der Verfasser die Erfahrungen, die er auf Grund seiner Arbeiten im Laboratorium des Polytechnikums in Wien bei Professor Dr. Oeser von der Maschinen-Direction der k. k. priv. Oesterreichischen Nordwestbahn mit der Behandlung der Frage der Wasserreinigung betraut, gesammelt und zu einem für den Dienst des Technikers unmittelbar verwendbaren Verfahren zusammengefasst und ergänzt. Zunächst werden die Ursachen der Verunreinigungen des Quell-, Grund- und Flusswassers besprochen und dabei auf eine im Anhange befindliche, übersichtliche Tafel verwiesen, in welcher die bemerkenswertheren im Wasser enthaltenen Stoffe aufgenommen sind und zugleich angedeutet ist, welche als Kesselsteinbildner zu betrachten sind, in welchem Grade sie im Wasser gelöst und durch welche Mittel sie gefällt werden können, welche Stoffe dabei in Lösung verbleiben und aus welchen Stoffen der Niederschlag besteht. Im Weiteren werden die Grundsätze der Wasserreinigung beim Vorwärmen, bei der Fällung im Kessel selbst und beim Vorreinigen des Kesselspeisewassers erläutert und im Anschlusse hieran die drei wichtigsten Fällungsmittel, Aetznatron, Aetzkalk und Soda, besonders hervorgehoben. Verfasser gibt dann die Methode der Berechnung der Mengen von Zusatzstoffen nach Professor Kalmann an, geht hierauf in leicht verständlicher Weise auf verschiedene Wasser-Untersuchungen ein und führt als besonders einfach zur Untersuchung des Wassers einen nach seinen Angaben von Rohrbeck's Nachfolger Wien hergestellten, auf Reisen benutzbaren, tragbaren Kasten an, in welchem alle nöthigen Flüssigkeiten und Geräthschaften enthalten sind und der nur 8,5 kg schwer ist. Mittelst dieses Geräthekastens, der in der Abhandlung durch Zeichnungen eingehend dargestellt ist, ist es möglich, das Wasser an Ort und Stelle seiner Entnahme genügend genau zu untersuchen. Auf Grund der so gewonnenen Ergebnisse und unter Benutzung der einfachen Formeln von Professor Kalmann ist man ferner im Stande, die Art und Menge der zur Reinigung des Wassers erforderlichen Zusätze zu berechnen. Nach alledem dürfte die Lectüre dieser Abhandlung, deren Preis 3 Mark beträgt, sowohl für alle Kesselbesitzer als auch für die beaufsichtigenden Beamten von grossem Interesse sein.

- Tabelle zur Berechnung der pyrophosphorsauren Magnesia auf Phosphorsäure. Von Dr. phil. **Goeltschke**. Preis M. 1.20.
- Tabelle zur Umrechnung des Kaliumplatinchlorids auf Kali. Von Dr. phil. **Goeltschke**. Preis M. 1.20.
- Ueber die Bestimmung der Zuckerarten. Von **J. Kjeldahl**. Preis M. —.80.
- Kurze Anleitung zur Mikroskopischen Krystallbestimmung. Von Prof. Dr. **J. L. C. Schroeder van der Kolk**. Preis M. 2.—
- Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrem Brechungsindex. Von Dr. **J. L. C. Schroeder van der Kolk**, Professor am Polytechnikum in Delft. Preis M. 2.—
- Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse der Milch für Chemiker, Pharmaceuten und Aerzte. Von Dr. **Emil Pfeiffer**. M. 2.40.
- Ueber eine neue quantitative analytische Methode von vielfacher Anwendbarkeit. Von Professor Dr. **Alexander Classen**. Preis M. 1.—
- Ueber eine neue Methode zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Mangan. Von Prof. Dr. **Alexander Classen**. M. —.60.
- Die künstlichen Dünger. Gutachten über d. besten Methoden d. Analyse derselben. Von Dr. **R. Fresenius**, Dr. **E. Neubauer** und Dr. **E. Luck**. Preis M. —.60.
- Ueber Siedetemperaturen der Salzlösungen und Vergleich der Erhöhungen der Siedetemperaturen mit den übrigen Eigenschaften der Salzlösungen. Von Dr. **G. Th. Gerlach**. Mit 7 Tafeln. Preis M. 5.—
- Alkoholtafeln. Von Dr. **O. Hehner**. Enthaltend alle den specifischen Gewichten von 1,0000 bis 0,7938 entsprechenden Gewichts- und Volum-Procenten absoluten Alkohols, berechnet auf Grund der **Fownes'schen** Tafeln. Cart. Preis M. 1.60.
- Leitfaden für den wissenschaftlichen Unterricht in der Chemie. Von Dr. **W. Casselmann**, weil. Professor der Chemie und Technologie. Fünfte umgearbeitete Auflage von Professor Dr. **Georg Krebs**. Mit Abbildungen im Text und einer Spectraltafel. 1. und 2. Cursus. Preis M. 4.40.
- Technologisches Wörterbuch. Deutsch-Englisch-Französisch. Herausgegeben von **C. Dill**, **E. von Hoyer** und **E. Röhrig**. Mit einem Vorwort von weil. **Karl Karmarsch**. 3 Bände. Vierte Auflage. Preis M. 34.—
- Zeitschrift für analytische Chemie. Begründet von **R. Fresenius**. Herausg. von Prof. Dr. **H. Fresenius** Prof. Dr. **W. Fresenius** und Prof. Dr. **E. Hintz** (Bis jetzt erschienen 38 Bände.) Jährlich ein Band von 12 Heften. Preis pro Band M. 18.—
- Maly's Jahresbericht über die Fortschritte der physiologischen und pathologischen Chemie. Begründet von weil. Prof. **R. Maly** (Prag), fortgesetzt von Prof. **v. Nencki** (Petersburg) und Prof. **Andreasch** (Wien). Jährlich ein Band. (Bis jetzt erschienen 28 Bände.)

- Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von Professor **Olof Hammarsten**.
Vierte völlig umgearbeitete Auflage. Preis M. 15.—, gebd. M. 17.—.
- Die Methoden der Bakterien-Forschung. Handbuch der gesammten Methoden der Mikrobiologie. Von Professor Dr. **Ferdinand Hueppe**. Fünfte verbesserte Auflage. Preis M. 10.65, gebunden M. 12.—
- Naturwissenschaftliche Einführung in die Bakteriologie. Von Professor Dr. **Ferdinand Hueppe**. Mit 28 Holzschnitten im Texte. Preis M. 6.—
- Die Formen der Bakterien und ihre Beziehungen zu den Gattungen und Arten. Von Prof. Dr. **F. Hueppe**. Mit 24 Holzschnitten. Preis M. 4.—
- Die Milch ihre häufigeren Zersetzungen und Verfälschungen mit specieller Berücksichtigung ihrer Beziehungen zur Hygiene. Von Dr. **Hermann Scholl**. Mit Vorwort von Prof. Dr. **F. Hueppe**. Mit 17 Abbildungen. Preis M. 3.60.
- Die Methoden der Praktischen Hygiene. Anleitung zur Untersuchung und Beurtheilung von Aufgaben des täglichen Lebens. Von Professor Dr. **K. B. Lehmann**. Preis M. 16.—, gebunden M. 17.60.
- Neubauer u. Vogel's Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. Analytischer Theil. Zehnte umgearbeitete und vermehrte Auflage, in dritter Auflage bearbeitet von Professor Dr. **H. Huppert** Preis M. 17.65, gebunden M. 19.60.
- Anleitung zu pharmaceutisch-medicinisch-chemischen Uebungen. Von Professor Dr. **Rich. Maly** und Professor Dr. **K. Brunner**. Preis M. 2.50.
- Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. Von Dr. **Eugen Borgmann**. Zweite gänzlich neu bearbeitete Auflage von Professor Dr. **Th. Wilhelm Fresenius**. Mit 2 Tafeln und 24 Holzschnitten. Preis M. 4.60, gebd. M. 6.—.
- Anleitung zur Darstellung physiologisch-chemischer Präparate. Bearbeitet von Professor Dr. **E. Drechsel**. Gebunden. Preis M. 1.60.
- Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehaltes der organischen Substanzen. Von Dr. **F. Kopfer**. Preis M. 2.—
- Das Sputum und die Technik seiner Untersuchung. Von Dr. **P. Kaatzer**. Dritte vermehrte und umgearbeitete Auflage. Preis M. 2.—
- Erläuterungen zur qualitativen Analyse anorganischer Körper in Bezug auf die praktischen Hilfsmittel und den planmässigen Gang derselben. Von Dr. **Alexander Spraul**. Mit 50 Abb. im Text. Preis M. 3.60.
- Beiträge zur mikrochemischen Analyse. Von **H. Behrens**. Preis M. 2.—
- Jodometrische Studien. Von **Gustav Topf**. Preis M. 2.—
- Beiträge zur Reinisolirung, quantit. Trennung etc. von Alkaloiden und glycosidartigen Körpern. Von Prof. Dr. **Carl Kippenberger**. Preis M. 1.60.

Soeben erschien:

Die
anorganischen Salze
im
menschlichen Organismus.

Nach den Grundsätzen der modernen Chemie.

systematisch zusammengestellt

von

Dr. **R. Brasch** in Bad Kissingen.

Erste Abtheilung. — Preis: Mk. 2.40.

**I. Die Elemente, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften
in Bezug auf den menschlichen Organismus:**

1. Einleitung.
2. Die Ionen der anorganischen Verbindungen.
3. Die Kationen.
4. Die Anionen.
5. Elemente, welche bald als Kationen, bald als Anionen auftreten.
6. Die Beziehungen der Ionen zum lebenden Organismus.

II. Die anorganischen Salzlösungen im menschlichen Organismus:

1. Die anorganischen Salzlösungen im Allgemeinen.
2. Berechnung der Ionen und Salze einiger Lösungen anorganischer Salze im menschlichen Organismus.
 - a) Die anorganischen Salze im Blute.
 - b) Die Salzsäure im Magensaft.
 - c) Die Harnabsonderung.
 - d) Die Kohlensäureausscheidung.
3. Die Erhaltung der Alkaleszenz des Blutes.
4. Die anorganischen Salzlösungen als Leiter der Elektrizität.

**III. Die Beziehungen der anorganischen Salze zu den verschiedenen
Zellensystemen:**

1. Die Beziehungen der anorganischen Salze zu den Zellen im Allgemeinen.
2. Die Resorption der anorganischen Salze.
3. Die anorganischen Salze in den Blutzellen.
4. Die anorganischen Salze in den Knochenzellen.
5. Die anorganischen Salze in den Nieren.
6. Die Funktionen der anorganischen Salze in den Zellen.
7. Der osmotische Druck.
8. Die physikalisch-chemische Beschaffenheit der Zellenmembran.

Grenzfragen des Nerven- und Seelenlebens.

Im Vereine mit hervorragenden Fachmännern des In- und Auslandes

herausgegeben von

Dr. med. L. Loewenfeld und Dr. med. H. Kurella

in München.

in Breslau.

Somnambulismus und Spiritismus. Von Dr. med. Loewenfeld in München.

(Heft I.)

M. 1.—

Der Verfasser behandelt in seiner Abhandlung ein Grenzgebiet *κατ' ἐξοχήν*, in welchem sich nach der Meinung Vieler Sinnliches und Ueber-sinnliches berühren. Der Verfasser schildert die verschiedenen Formen des Somnambulismus und zwar die gewöhnlichen sowohl als aussergewöhnlichen (occulten) Erscheinungen. Letzteren gegenüber nimmt Autor nicht einen negativen, sondern lediglich streng kritischen Standpunkt ein. Die Litteratur weist keine schärfere und zugleich elegantere Abfertigung des Spiritismus, wie in dieser Abhandlung auf.

Funktionelle und organische Nervenkrankheiten Von Professor Dr.

H. Obersteiner in Wien. (Heft II.)

M. 1.—

Die Abhandlung des berühmten Wiener Forschers bietet viel mehr, als der Titel erwarten lässt. O. behandelt nicht nur die Unterschiede zwischen den organischen und sogenannten funktionellen Nervenkrankheiten in überaus interessanter Weise, er entwickelt auch bezüglich letzterer eine neue Theorie und macht uns en passant sozusagen mit den wichtigsten Ergebnissen der neueren Gehirnforschung bekannt.

Ueber Entartung. Von Dr. P. J. Moebius in Leipzig. (Heft III.) M. 1.—

Diese Abhandlung ist ein Muster gemeinverständlicher und doch streng wissenschaftlicher Behandlung eines Gegenstandes, der in neuerer Zeit zu den widersprechendsten Urtheilen geführt hat. M. bemüht sich vor allem, eine schärfere Fassung des Begriffs „Entartung“ zu geben, durch welche die anhaftende odiose Nebenbedeutung der Verworfenheit beseitigt wird; nach seiner Auffassung ist Entartung jede Abweichung vom Typus, welche die Nachkommen schädigen kann. Er weist nach, wie man zu einem brauchbaren Maassstabe gelangen kann, von dem aus die Abweichungen vom Typus speziell auf geistigem Gebiete sich beurtheilen lassen, und schliesst mit treffenden Bemerkungen über den Verbrechertypus und das Genie, welches letztere, sofern es auf Disproportionalität beruht, auch nach Möbius dem Gebiete der Entartung zufällt.

Die normalen Schwankungen der Seelenthätigkeiten. Von Professor J. Finzi

in Florenz. (Heft IV.)

M. 1.—

Verfasser schildert die Veränderungen, welche das Seelenleben unter der Einwirkung physiologischer Ursachen (Anregung, Ermüdung, Gewöhnung, Diät, Milieu etc.) erfährt und zeigt, dass zwischen geistiger Gesundheit und Geisteskrankheit keine Kluft besteht, vielmehr schon im normalen Seelenleben die Elemente der Geistesstörung, wenn auch nur rudimentär, sich finden.

Abnorme Charaktere. Von Dr. J. L. A. Koch in Cannstatt. (Heft V.) M. 1.—

Koch's Abhandlung verfolgt den Zweck, Verständniss für die abnormen Charaktere, die so oft ungerecht beurtheilt werden, zu eröffnen, indem er deren krankhafte Natur nachweist. Speziell beschäftigt sich der Verfasser mit den dem Grenzgebiete zwischen geistiger Gesundheit und ausgeprägter Geisteskrankheit angehörenden abnormen Charakteren im engeren Sinne.

