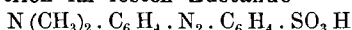


Zur Frage der Empfindlichkeit von Indicatoren.

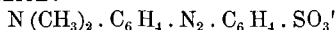
Von

G. Lunge und Ed. Marmier.

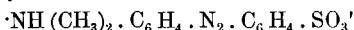
Der interessante und anregende Aufsatz von F. W. Küster in Ztsch. f. anorg. Chemie 13, 127 hat uns Veranlassung gegeben, einige Versuche über die Empfindlichkeit gewisser Indicatoren zu machen, die zum Theil auf die Küster'sche Indicatorentheorie etwas mehr Licht werfen können. Küster erklärt die Wirkung des Methylorange dadurch, dass dieser Körper, dessen Formel bekanntlich im festen Zustande



ist, bei der Auflösung in Wasser nur in ganz unbedeutendem Grade in H-Ionen und das gelbe Anion:

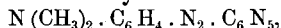


gespalten werde, grösstentheils vielmehr durch Atomwanderung in das rothe „Zwitterion“:



übergehe; durch Zusatz einer geringen Menge von Säure, welche mehr H-Ionen in die Lösung bringt, werde die elektolytische Dissociation des Methylorange aufgehoben, die vorher freien H-Ionen desselben treten an den Stickstoff, es bildet sich mehr von dem rothen „Zwitterion“ und die dasselbe bis dahin verdeckende gelbe Farbe des Anions verschwindet mit dessen Umwandlung in das rothe Zwitterion.

Bei dieser Erklärung spielt, wie aus dem Original (S. 136) näher zu ersehen ist, die Sulfogruppe eine bedeutende Rolle. Es schien daher von Interesse, auf einen Körper zurückzukommen, den man als Muttersubstanz des Methylorange bezeichnen kann, nämlich das Dimethylanilinazobenzol,



welches i. J. 1885 von B. Fischer und O. Philipp als Indicator empfohlen worden ist (Arch. d. Pharm. 23, 434, im Auszuge Berl. Ber. 18, Referate S. 583). Der Eine von uns hat bald darauf (Berl. Ber. 18, 3290) erwähnt, dass dieser Indicator sich in Bezug auf Farbenänderung genau wie das Methylorange verhalte, aber weniger empfindlich sei. Hier ist nun gar keine Sulfogruppe im Spiele, und es schien daher angezeigt, den Gegenstand von Neuem zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde das Dimethylanilinazobenzol in bekannter Weise dargestellt, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und von demselben 0,1 g in 100 cc Alkohol aufgelöst; von dieser Lösung wurden 5 cc mit Alkohol auf 100 cc gebracht, also eine Lösung von

1 in 20 000 Alkohol erhalten. In gleicher Weise wurde eine Lösung von reinem Methylorange in 20 000 Th. CO_2 -freien Wassers gemacht. Beide Lösungen wurden für alle Versuche aus Büretten abgelassen, aber von der Muttersubstanz (wie wir der Kürze wegen das nicht sulfonirte Product nennen wollen) immer nur 0,35 cc, dagegen von dem Methylorange immer 0,50 cc verwendet. Dies geschah, weil diese Mengen ungefähr dem verschiedenen Moleculargewicht entsprechen. Auch zeigte es sich bei Vergleichung am Wolff'schen Colorimeter (das bei allen weiteren Versuchen benutzt wurde), dass in der That die Intensität der Färbung bei Anwendung der oben erwähnten Mengen beider Indicatoren auf je 100 cc Wasser so gut wie die gleiche war. Eine absolut genaue Vergleichung wurde allerdings dadurch erschwert, dass der Ton der Muttersubstanz rein gelb, derjenige des Methylorange schon ein wenig bräunlich ist, aber man wird die Intensität kaum näher als nach obigem Verhältnisse gleichstellen können.

Zu allen Versuchen wurden ganz reines, CO_2 -freies Wasser und Jenaer Bechergläser (von Schott & Co.) verwendet. Um die Empfindlichkeit zu prüfen, wurden immer je 3 Bechergläser mit 100 cc Wasser, dann mit den oben angeführten Mengen der Indicatorlösung versetzt und nun $\frac{1}{100}$ Normal-Salzsäure zugefügt. Die Hauptversuche wurden bei 15 bis 16° ausgeführt. Die Vergleichung geschah sowohl durch Beobachtung der Bechergläser auf weissem Grunde, als auch durch das Colorimeter.

Die von Küster empfohlene, durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Sättigung erhaltene Normal-Rothfärbung wurde erreicht, wenn man bei Methylorange 1,0 bis 1,2 cc $\frac{1}{100}$ Normalsäure verbraucht hatte. Bei der Muttersubstanz dagegen war bei 1,0 bis 1,2 cc Säure die Farbe noch ganz deutlich gelb, und man musste 1,8 cc Säure anwenden, um auf dasselbe Roth wie bei Methylorange mit 1 cc zu kommen. Bei weiteren Versuchen wurde das mit Methylorange versetzte Wasser mit 2 cc Säure versetzt, was eine sehr entschiedene Rothfärbung gab; zur Hervorrufung einer colorimetrisch gleich intensiven Färbung musste man bei der Muttersubstanz 3,0 cc Säure verwenden. Der nicht sulfonirte Indicator ist also entschieden weniger empfindlich als das Methylorange selbst.

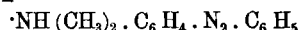
Nun wurden Versuche mit beiden Indicatoren bei etwas höherer Temperatur gemacht, da der Eine von uns schon bei seinen ersten Arbeiten über Methylorange bemerkt hatte, dass dieser Körper in der

Wärme nicht brauchbar als Indicator ist. Bei 20° war schon ein, wenn auch noch sehr geringer Unterschied in der Empfindlichkeit, speciell bei der Muttersubstanz, zu bemerken. Bei 25° zeigte Methylorange den ersten deutlichen Umschlag nach Roth hin immer noch bei 1,0 cc Säure; die Muttersubstanz brauchte 1,9 cc. Wenn man zu der ersten Lösung 2,0 cc, zu der zweiten 3,0 cc Säure hinzusetzte, so zeigte sich doch die zweite (mit Muttersubstanz gefärbte) entschieden weniger roth als die erste. Bei 30° war der Unterschied auch ohne Colorimeter für das ungeübteste Auge ganz auffällig. Bei 40° war die Empfindlichkeit auch bei Methylorange schon so stark verringert, dass man (wie bekannt) bei dieser Temperatur überhaupt nicht mehr genau arbeiten kann. Man muss aus Obigem schliessen, dass die bei gewöhnlicher Temperatur schon erheblich geringere Empfindlichkeit der nicht sulfonirten Muttersubstanz bei Erhöhung der Temperatur in noch stärkerem Grade als die des sulfonirten Methylorange abnimmt.

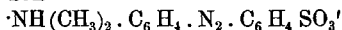
Schliesslich wurde auch noch geprüft, ob etwa die geringere Empfindlichkeit der Muttersubstanz durch den zu ihrer Auflösung verwendeten Alkohol verursacht werde. Es wurden zu diesem Zwecke wieder je 100 cc Wasser mit den äquivalenten Mengen beider Indicatoren versetzt, also a) 0,35 cc alkoholische Lösung der Muttersubstanz, b) 0,50 cc wässrige Lösung von Methylorange (beide 1:20 000). Dazu kamen bei a) 3 cc, bei b) 2 cc $\frac{1}{100}$ Normalsäure, was wie oben fast genau gleiche Färbung verursachte. Nun setzte man zu b) noch 0,35 cc Alkohol, was den Ton ein wenig, aber doch nur sehr wenig in's Gelbliche zog. Als man noch 1 cc Säure zusetzte, d. h. den Säuregehalt und Alkoholgehalt bei beiden Indicatoren genau gleich gemacht hatte, zeigte sich doch b) ganz erheblich röther als a). Der Alkoholzusatz zu b) wurde nun allmählich gesteigert, aber erst als im Ganzen 4,3 cc Alkohol verbraucht waren, zeigte sich die Farbe von b) grade wie diejenige von a). Dies ist das Zwölfwache der bei a) vorhandenen Alkoholmenge; man kann also die geringere Empfindlichkeit des Indicators a) nur zum allergeringsten Theile dem Alkohol, und muss sie zum allergrössten Theile dem Fehlen der Sulfogruppe zuschreiben.

Herr Prof. Küster erklärt in einer brieflichen Mittheilung, dass die von uns wiederum constatirte geringere Empfindlichkeit des nicht sulfonirten Dimethylanilinazobenzols in voller Übereinstimmung mit seiner Indicatorentheorie stehe. Diese Substanz

sei in der neutralen Lösung gar nicht dissociirt. Damit sie nun in das roth gefärbte Ion



übergehen könne, müsse ihr wenigstens die äquivalente Menge von Wasserstoffionen zugeführt werden; es sei also relativ viel überschüssige Säure erforderlich, um den Umschlag von gelb in roth vollständig zu machen. Die Sulfosäure dagegen gehe schon in neutraler wässriger Lösung grösstentheils auf Kosten der von der Sulfogruppe abgespaltenen Wasserstoffionen in das rothe Zwitter-Ion



über, so dass dann nur noch sehr wenige H in Gestalt von freier Säure zugeführt werden müssen, um das roth gefärbte Ion quantitativ zu bilden.

Wir müssen übrigens bemerken, dass die gelbe Färbung der neutralen Lösung beider Indicatoren viel weniger intensiv als die rothe der sauren Lösung ist. Setzt man nur so wenig Indicator (einen Tropfen der Lösung 1:20 000) zu, dass noch keine Spur von gelb sichtbar wird, und fügt dann ein wenig Säure hinzu, so tritt eine sehr deutliche Rothfärbung auf. Dies würde, wie Herr Prof. Küster brieflich erklärt, daran erinnern, dass schon ein Minimum der gelben Natronfärbung die intensiv violette Färbung einer Kaliflamme verdeckt.

Über den Gehalt der Baumwolle an Pentosan.

Von

Dr. H. Suringar und B. Tollens.¹⁾

Interessant schien, eine Angabe von Link und Voswinkel²⁾, dass bei der Hydrolyse der Baumwolle „Holzgummi“ entstehe, experimentell zu prüfen, da bekanntlich Baumwolle häufig als reine Cellulose angesehen wird, und reine Cellulose als zur Reihe der Dextrose (d Glucose) gehörig kein Holzgummi oder sonstige Derivate der Pentosen liefern sollte.

Wir unterwarfen 400 g Bruns'sche Charpie-Watte, also eine möglichst reine gute Sorte Baumwolle, der Hydrolyse mit 4 l 4proc. Schwefelsäure, indem wir sie 8 Stunden in einem Porzellantopf im kochenden Wasserbade erhitzen. Dann wurde die Flüssigkeit von der sehr brüchig gewordenen

¹⁾ Auszug aus der Göttinger Dissertation von Dr. Suringar.

²⁾ Pharm. Centralhalle 1893, S. 253.