

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 7.

Bericht der Indikatoren-Kommission des IV. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie.

Von G. Lunge.

Der IV. Internationale Kongreß für angewandte Chemie hatte durch seinen 6. Beschluß eine Kommission bestellt, bestehend aus den Herren Engel (Paris), Jules Wolff (Paris), Mestre (Bordeaux) und dem Bericht-erstatte, mit folgender Aufgabe: die Kommission möge den Chemikern die Indikatoren bezeichnen, welche man bei den verschiedenen Operationen der volumetrischen Analyse vorzugsweise verwenden solle, und sie möge auch die Art und Weise der Anwendung dieser Indikatoren anführen. In erster Linie solle sie sich mit den für die Acidimetrie und Alkalimetrie zu verwendenden Indikatoren beschäftigen.

Der Verfasser war in dem Bureau des Kongresses als Vorsitzender und Bericht-erstatte dieser Kommission bezeichnet worden und wurde ersucht, den Bericht sobald wie möglich nach dem Schlusse des Kongresses einzureichen, um ihn dem *Compte rendu* beifügen zu können. Selbstverständlich konnte es sich in diesem Falle nur um eine vorläufige Meinungsäußerung handeln, die nur auf schon bekannten Tatsachen fußen und von eigenen Untersuchungen zur Aufklärung streitiger Punkte absehen mußte. Entsprechend dem Wunsche des Bureaus wurde der Bericht noch im August 1900 abgefaßt; er zirkulierte bei den Mitgliedern der Kommission, wurde von diesen mit kleinen Zusätzen genehmigt und ist am Schluß des 3. Bandes des *Compte rendu* zum Abdruck gekommen. Da er anderweitig nicht veröffentlicht worden ist, so sei hier sein Inhalt im wesentlichen wiedergegeben, um die Besucher des in Berlin abzuhaltenden V. Kongresses darüber zu orientieren.

Sämtliche bei der Beratung des vorliegenden Gegenstandes in der 1. Sektion des IV. Kongresses laut gewordene Stimmen hatten sich dahin geäußert, daß die große Mannigfaltigkeit der von den Fabrikschemikern, den Käufern der Produkte und den Handelschemikern verwendeten Indikatoren in der Acidimetrie und Alkalimetrie zu erheblichen Abweichungen in den Analysenresultaten und in-

folge davon zu Mißhelligkeiten führen könne. Es sei daher zu wünschen, daß gleichartige Indikatoren verwendet würden, wenn auch nicht im inneren Fabrikbetriebe, aber doch in allen Fällen, wo man mit einer Kontrolle durch außenstehende Chemiker zu rechnen hat. Möge jeder Chemiker für seine besonderen Arbeiten solche Indikatoren brauchen, die ihm am meisten zusagen. Aber wenn es sich darum handelt, den Gehalt von Fabrikaten zu garantieren oder aber eine solche Garantie von seiten des Käufers oder eines Handelschemikers zu kontrollieren, so ist es unbedingt nötig, daß die von den verschiedenen Chemikern angewendeten Methoden zu demselben Resultate führen, und dieses Ziel kann man nur durch Anwendung identischer Methoden erreichen. Für die Bedürfnisse der Industrie ist es unendlich wichtiger, daß die Analysen (selbstverständlich unter der Voraussetzung fachmännischer Ausführung) stets zu gleichförmigen und sicheren Zahlen führen, als Methoden anzuwenden, die nach der individuellen Ansicht des Ausführenden sich der absoluten Wahrheit mehr als andere nähern, oder aber solche, die er für sich als bequemer wie die „Normalmethoden“ erachtet.

Augenscheinlich müssen zur Erreichung des genannten Zweckes verschiedene Bedingungen erfüllt werden. Es kommt auf die Art der Entnahme der Proben, auf die der Wägung und Trocknung, auf die Wahl der Normallösungen, auf diejenige der Indikatoren u. s. w. an. Die zuletzt erwähnte Frage ist die, welche der Kommission vorgelegt worden ist und worüber wir uns nun auszusprechen haben.

Zeit und Raum, die uns hier zur Verfügung stehen, gestatten es nicht, diese Frage erschöpfend zu beantworten. Wir müssen uns auf Wiedergabe unserer Schlüsse und der wichtigeren dazu führenden Beweggründe beschränken.

Wir glauben, nach der Diskussion dieses Gegenstandes beim Kongresse es für erwiesen und allgemein anerkannt halten zu dürfen, daß Abweichungen in den Analysen durch die Anwendung verschiedener Indikatoren entstehen können, und es fragt sich nur, wie man dem abhelfen könne.

Das Einfachste wäre natürlich, wenn man überhaupt nur einen einzigen Indikator für

alle Fälle vorschlagen könnte, als welcher früher lange Zeit hindurch der Lackmus wirklich fast allgemein angewendet wurde. Aber schon längst haben die Schattenseiten dieses Indikators die Chemiker genötigt, für besondere Fälle sich nach anderen umzusehen. Von vornherein ist es ein schwerer Übelstand, daß der Lackmus nicht eine wohl charakterisierte chemische Verbindung ist, die man stets von bestimmter Qualität und mit identischen Eigenschaften herstellen könnte, sondern ein durch „heim gehaltene Methoden in einigen holländischen Fabriken erzeugtes Produkt, das mehrere, zum Teil unvollkommen bekannte chemische Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen enthält, stets gemischt mit vielen fremden Substanzen und ohne jede Garantie einer regelmäßigen und gleichförmigen Qualität. Allerdings kann man daraus durch verschiedene Reinigungs- oder Extraktionsmethoden im Laboratorium ein besseres Produkt erhalten, aber keineswegs einen Körper von konstanter chemischer Zusammensetzung und unter allen Umständen identischen Eigenschaften.

Zweitens reagiert der Lackmus mit allen, auch den schwächsten Säuren unter Entstehung verschiedener Farbtöne. Im Beisein von Kohlensäure wird die Neutralisation einer Base durch eine starke Säure oder umgekehrt unbestimmt, und das zur Hebung dieses Übelstandes allgemein angewendete Mittel, längeres Kochen, verursacht wieder neue Übelstände: Verlust an Zeit und an Empfindlichkeit des Indikators; bei Anwendung von Glasgefäßen können durch die Wirkung der Flüssigkeiten auf das Glas ganz bedeutende Fehler entstehen*).

Drittens geben manche schwache Säuren nicht nur an sich mit Lackmus ganz unsichere Ergebnisse, sondern ihre Gegenwart stört dann auch die Titrierung starker Säuren. Dies gilt z. B. von der schwefligen Säure. Mestre hat gefunden, daß bei Bestimmung der Gesamt-Acidität gewisser Weißweine, gleichviel ob man dazu nach Pasteur Kalkwasser oder $\frac{1}{10}$ N.-Natron verwendet, Lackmus nicht zu brauchen ist. Dieser gibt, besonders mit manchen „Sauternes dorés“, vor dem Sättigungspunkte Komplementärfarben, die die Wahrnehmung des richtigen Umschlages völlig unmöglich machen und zu der lästigen Operation des Tüpfelns zwingen.

Diese Übelstände machen es begreiflich, daß man längst gesucht hat, den Lackmus durch andere Indikatoren zu ersetzen. Wir sehen davon ab, eine Aufzählung der zahl-

reichen Vorschläge in dieser Richtung zu machen; die meisten derselben haben nur ganz beschränkte Anwendung gefunden und haben trotz der lebhaften Befürwortung ihrer Autoren keine Aussicht auf allgemeine Verbreitung. Es scheint überhaupt ausgeschlossen, daß man jemals einen Indikator finden werde, der sich für alle Zwecke der Acidimetrie und der Alkalimetrie eignen werde. Sowohl nach den tatsächlich festgestellten Verhältnissen, wie auch nach den von Ostwald und anderen Chemikern aufgestellten Theorien kann ein Indikator, der durch den geringsten Überschuß einer, auch der schwächsten, Basis scharfen Farbenwechsel erfährt, diese Funktion nicht bei einem Minimalüberschuß einer schwachen Säure zeigen, und umgekehrt. Ostwald hat zur Illustrierung seiner Theorie als Vertreter der Extreme in der einen und der anderen Richtung das Phenolphthalein und das Methylorange¹⁾ gewählt und diese beiden haben sich in der Tat als die besten Indikatoren für den vorliegenden Zweck in seinen verschiedenen Seiten herausgestellt. Beides sind bestimmte krystallisierbare Verbindungen, leicht im Zustande der Reinheit aus leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien und zu verhältnismäßig billigem Preise herzustellen. Obwohl dieser letztere Umstand von weniger Bedeutung ist, so ist es doch interessant zu vernehmen, daß diese Körper nur $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{75}$ so viel kosten, wie die ihrem Wirkungswerte entsprechende Menge Lackmus²⁾. Ohne Zweifel ist Phenolphthalein der beste Indikator für die schwachen Säuren, Methylorange für die starken Säuren und für alle Basen.

Für die Titration der schwachen Säuren ist Phenolphthalein dem Lackmus so entschieden überlegen, daß es ihn dafür schon fast vollständig verdrängt hat; er ist empfindlicher und der Umschlag von weiß auf rot ist meist ein scharfer. Wir brauchen hier wohl nicht die Gründe auszuführen, weshalb wir seine allgemeine Anwendung für die Titration der organischen und anderer schwacher Säuren empfehlen, unter Vorbehalt von Spezialfällen, die in diesem vorläufigen Berichte nicht aufgezählt werden können.

Andererseits ist das Methylorange der beste Vertreter der Indikatoren, welche gegen schwache Säuren unempfindlich sind, aber einen Farbumschlag durch die kleinsten Spuren von freien starken Mineralsäuren und bei einigen Säuren von mittlerer Stärke (schweflige Säure, Phosphorsäure) an dem

¹⁾ Der für diesen Körper auch sonst noch zuweilen verwendete Name „Helianthin“ ist wenig mehr gebräuchlich und besser aufzugeben.

²⁾ Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I, 68.

*) Bei Porzellanschalen erleidet man leicht Verluste durch Spritzen.

Punkte zeigen, wo eine der „Basizitäten“ gesättigt ist. Man kann daher alle diese Säuren: Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, schweflige Säure, Phosphorsäure u. s. w. mit einer alkalischen Normallauge titrieren, ohne sich um deren Kohlensäuregehalt zu kümmern, während für die organischen Säuren, selbst die starken derselben, wie Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, dieser Indikator nicht verwendbar ist. Selbst salpetrige Säure, welche den Indikator zerstört, kann bei richtiger Manipulation damit titriert werden.

Zweitens gestattet dieser Indikator, die Basen mittels Normalsalzsäure oder Schwefelsäure sowohl im freien Zustande, wie auch in Gegenwart schwacher Säuren zu titrieren, z. B. der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs, der Salicylsäure u. s. w., wobei seine Empfindlichkeit in keiner für praktische Zwecke irgend wesentlichen Art leidet. Man kann also Soda oder Pottasche in der Kälte titrieren, mit ganz großer Zeitersparnis gegenüber Lackmus, Phenolphthalein und allen Indikatoren derselben Klasse und ohne die durch den Angriff auf das Glas durch siedende Flüssigkeiten entstehenden Irrtümer. Schon dies allein ist ein eminenter Vorzug des Methylorange vor dem Lackmus und den meisten anderen Indikatoren.

G. Wolff hat beobachtet, daß in Gegenwart der Borsäure die Titrierung mit Methylorange nicht genau ist. Dies ist einer der Spezialfälle, die für einen endgültigen Bericht noch näher untersucht werden müssen³⁾.

Allerdings besitzt das Methylorange auch einige Schattenseiten, die wir jetzt anführen wollen, wobei wir von vornherein bemerken müssen, daß keine derselben große Wichtigkeit besitzt. Man kann bei Anwendung dieses Indikatoren nicht Oxalsäure als Normalsäure verwenden; aber man kann diese Art Normalsäure gegenüber den starken Mineralsäuren leicht entbehren. Der Farbenübergang von hellgelb in rosa bei Methylorange ist keineswegs so auffallend wie das Auftreten einer Rosafarbe in farblosen, mit Phenolphthalein versetzten Flüssigkeiten, oder auch der Umschlag des Lackmus von blau nach rein rot in einer von Kohlensäure freien Flüssigkeit⁴⁾. Aber vieljährige Erfahrung hat gezeigt, daß Personen, welche mit normalen Augen begabt sind, in sehr kurzer Zeit den Farbenumschlag ganz deutlich zu sehen lernen, der bei einer ein wenig (nicht zu viel!)

Methylorange enthaltenden Flüssigkeit durch einen Tropfen einer $\frac{1}{5}$ N.-Säure oder zwei Tropfen einer $\frac{1}{10}$ N.-Säure entsteht. Bei diesem Empfindlichkeitsgrade kann man durch Auswahl einer passenden Substanzmenge stets jeden beliebigen Grad von Genauigkeit erzielen. Wenn man zu viel des Indikators zusetzt oder in der Wärme titriert, so wird der Umschlag unsicher; aber man kann diese Bedingungen stets vermeiden. In von vornherein gefärbten Lösungen kann man Methylorange nicht verwenden, aber das gilt ja mehr oder weniger von allen übrigen Indikatoren. Bei künstlicher Beleuchtung von gelblichem Tone, wie gewöhnlichem Gaslicht oder Petroleum, ist seine Empfindlichkeit abgeschwächt, aber bei elektrischem Bogenlicht oder Auerlicht ist dies kaum der Fall. Mit partieller Farbenblindheit behaftete Personen, die zuweilen bei Phenolphthalein oder Lackmus noch den Umschlag erkennen können, müssen auf die Verwendung von Methylorange verzichten.

Abgesehen von diesen kann man das Methylorange allen technischen Chemikern empfehlen für die Bestimmung der kaustischen und kohlensauren Alkalien, für diejenige der starken Mineralsäuren und für verschiedene andere in den Lehrbüchern der analytischen Chemie erwähnten Fälle. Die anderen dem Methylorange analogen Indikatoren haben keinen Vorzug vor ihm und ihre Einführung würde nur Komplikation hervorrufen; sie sollte daher im Interesse der Gleichförmigkeit der Methoden unterlassen werden⁵⁾.

Das Methylorange läßt sich sehr leicht aus Sulfanilsäure und Dimethylanilin herstellen; es findet sich auch im Handel in vollkommen reinem Zustande, sowohl als freie Farbsäure (in violetten Schuppen), wie als Natriumsalz (als gelbes Pulver). Das letztere ist zuweilen mit Dextrin u. dgl. versetzt⁶⁾; aber man kann von den Händlern nur Garantie der Reinheit verlangen, wenn man es nicht vorzieht, die violette Farbsäure zu verwenden, die man nicht gut verfälschen kann.

Wir empfehlen mithin den technischen Chemikern, die beiden erwähnten Indikatoren für alle acidimetrischen und alkalimetrischen Fälle zu verwenden (abgesehen von Fällen der Farbenblindheit in gewissen Spezialfällen), nämlich das Phenolphthalein für die Bestim-

³⁾ Eine Untersuchung dieses Gegenstandes, worüber u. a. ein Bericht dem V. Kongresse in Berlin vorgelegt werden wird, hat diesen Einwurf widerlegt. G. L.

⁴⁾ Der übrigens bei künstlicher Beleuchtung schwer zu sehen ist. G. L.

⁵⁾ Über das von Manchen bevorzugte Paranitrophenol liegen in meinem Laboratorium keineswegs so günstige Erfahrungen vor, daß man empfehlen könnte, diesen Indikator zur Verdrängung des Methylorange einzuführen. G. L.

⁶⁾ Hin und wieder enthält es auch Spuren von Natriumcarbonat. G. L.

mung der organischen Säuren und das Methylo- orange für die Mineralsäuren und die kaustischen und kohlensauren Alkalien. Für Borate, Silikate und Aluminate u. s. w. gelten besondere Methoden⁷⁾.

Der Ton von St. Louis.

Von Dr. Otto Mühlhaeuser.

Im folgenden teile ich einige Arbeiten mit, welche, obgleich unabhängig von einander unternommen, doch in genetischem Verhältnis zu einander stehen und vor allem das gemeinsam haben, daß sie von einheitlichem Gesichtspunkte aus, mit demselben Material ausgeführt worden sind. Gegenstand dieser Studien bildet ein in Nordamerika vorkommender Ton¹⁾, der seiner hervorragenden Eigenschaften wegen eine angemessene Verwendung in der Industrie gefunden hat, und da er für eine gewisse Klasse von feuerfesten Tonen typisch ist, allgemeineres Interesse besitzt. Ich habe einerseits das Wesen dieses Tones nach manchen Richtungen hin aufzuklären gesucht, andererseits damit eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, welche sich auf die Eigenschaften der nach verschiedenen keramischen Arbeitsverfahren hergestellten Produkte beziehen, um dadurch Fragen, die zur Zeit noch ungelöst sind, der Lösung nahe zu bringen und in den Interessenkreis der Allgemeinheit zu rücken. Vorbildlich waren mir die Arbeiten Segers und seiner Schule auf dem in Frage kommenden Gebiete, vor allem die bahnbrechenden Arbeiten des Meisters selbst, ferner diejenigen von Aron, Cramer und Hecht und von Bischof, deren Meßmethoden und Bestimmungsweisen ich — soweit ich sie nicht selbst für meine Zwecke

zu schaffen hatte — an dem von mir zum Studium auserwählten Stoff zur Anwendung gebracht habe.

I. Eigenschaften und Verhalten des Tones.

In Missouri gewinnt man in der Nähe von St. Louis einen feuerfesten Ton, dessen Ruf in Amerika ebenso fest begründet ist, wie derjenige des bekannten Tones von Andenne in Europa. Nicht nur haben sich in der Nähe der Tonlager größere Werke angesiedelt, welche dieses Material in die den verschiedenen Zwecken dienenden feuerfesten Produkte umwandeln und auf den Markt bringen, der Ton mancher Gruben wird vielmehr weithin verschickt und sind gewisse heimische Industrien, wie die Zinkindustrie, geradezu auf diesen Ton angewiesen. Die Zinkhütten in Illinois, Missouri und Kansas, selbst diejenigen in Pennsylvanien verwenden St. Louis-Ton ganz oder teilweise zur Herstellung der Muffeln und Retorten, zum Bau der Zinköfen, der Röstöfen, Generatoren u. s. w.

Auf den Markt gelangt dieser Ton unter dem Namen St. Louis-Ton²⁾ (St. Louis-Clay). Der lufttrockene Ton hat eine hellgraue Farbe. Der Bruch ist erdig und zeigt öfters fettglänzende Flächen von muschligen Aussehen. Er schneidet sich glatt. Beim Vermahlen bez. Zerreiben knirscht der völlig trockene Ton nur wenig und läßt sich ziemlich schwer zu einem ganz feinen Mehl verarbeiten. Sein spez. Gewicht beträgt 2,56.

Er wird dem Lager durch Bergbau entnommen. Durchschnittproben, welche verschiedenen Stellen eines im Abbau begriffenen Lagers in Abständen von 30 cm entnommen worden waren, hatten die folgende chemische Zusammensetzung:

	Abstand von der Sohle des Lagers				Durchschnitt	
	30 cm Proz.	60 cm Proz.	90 cm Proz.	120 cm Proz.	bei 120° C. getrocknet Proz.	geglüht Proz.
Al ₂ O ₃	34,46	34,64	33,80	34,95	34,46	39,26
SiO ₂	49,40	49,60	50,00	49,00	49,50	56,39
Fe ₂ O ₃	2,94	1,96	2,20	2,45	2,39	2,72
CaO	0,80	1,20	0,40	0,80	0,80	0,91
MgO	0,87	0,66	0,36	0,58	0,62	0,71
K ₂ O	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—
Glührückstand	12,75	12,90	12,80	13,00	12,86	0,00

⁷⁾ Ein weiterer Bericht über experimentelle Untersuchungen, welche der Verfasser seit längerer Zeit über Indikatoren und andere die Maßanalyse betreffende Gegenstände angestellt hat, wird dem am 1. Juni d. J. in Berlin zusammentretenden V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie vorgelegt werden. G. L.

¹⁾ Um die Erforschung nordamerikanischer

Tone hat sich Prof. Dr. Heinrich Ries in Ithaka, (N. Y.) große Verdienste erworben, und sind es namentlich die Tone von Alabama, welche von diesem Forscher einer sehr gründlichen Bearbeitung unterworfen worden sind.

²⁾ Im folgenden beschreibe ich nur den Ton einer einzigen Grube, ohne auf die Tone anderer Gewinnungsstätten Rücksicht zu nehmen.