

behandelte Thema spielend zu bewältigen und demselben neue, oft überraschende Seiten abzugewinnen. Der Zauber seiner Persönlichkeit wirkte auf alle, die mit ihm in Berührung kamen, es war die Genialität, die aus seinem ganzen Wesen hervorleuchtete und unwillkürlich zur Bewunderung zwang.“

Auch manche Damen der Bonner Universitätskreise, (zu denen meine Schwester zugezogen war), durften sich dieses Zaubers erfreuen, wenn er, wie es bisweilen geschah, entgegen der damaligen Indifferenz gegen höhere Frauenbildung, für sie eine Reihe von Vorlesungen veranstaltete. Einmal sprach er dabei über die bleichenden Eigenschaften des Chlors und schickte sich an, diese in der Weise zu zeigen, daß er — es war im Januar — einen Strauß von prächtigen, in seinem Treibhaus gezogenen Rosen in ein mit Chlordämpfen gefülltes Gefäß einführen wollte. Als aber, wie er erwartet, ein allgemeines „Ach, wie schade“ erscholl, nahm er hiervon lächelnd Abstand, trennte mit einem kleinen Schnitt den Bindfaden auf, und der Strauß zerfiel in lauter einzelne fertig hergerichtete kleinere und größere Sträuße, die er dann verbindlich an die Damen verteilte.

Liebenswürdig und humorvoll verstand er auch, seine amtlichen geselligen Verpflichtungen zu erfüllen. Lebhaft erinnere ich mich seines würdigen Auftrittens als Gastgeber, wie er als Rektor der Universität eine Festlichkeit in Rolandseck veranstaltete und seine Gäste mit Extradamper dort hinführte. Unter diesen Gästen befanden sich auch zwei Studenten besonderer Art: der damalige Prinz Wilhelm, später Kaiser Wilhelm II, den er durch Privatvorlesungen in das Wesen der Chemie einführte, und der kürzlich verstorbene letzte Großherzog (damals Prinz) Friedrich von Baden.

In gleich würdevoller Weise liebte er seine Amtspflichten als Dekan bei Promotionen zu erfüllen, die, wie damals noch üblich, mit allem akademischen Pomp vor zahlreicher Zuhörerschaft in der Aula erfolgten. Man hatte zunächst aufgestellte Thesen gegen drei offizielle Opponenten und dann gegen eventuelle Angriffe aus der Korona zu verteidigen, welch letzteres mir bei meiner Promotion auch nicht erspart blieb. Ich stand dabei auf einem untern, der Dekan in voller Amtsstracht auf einem darüber befindlichen Katheder. Dann lud Kekulé als Dekan den Doktoranden ein, zu ihm auf das obere Katheder heraufzusteigen und brachte ihm unter Handschlag seine Glückwünsche dar. Dadurch, daß er auch noch die Persönlichkeit des jungen Doktors und seine Zukunftsaussichten öffentlich würdigte, gestaltete sich die Feierlichkeit zu einem unvergeßlichen Eindruck.

Ein anderes Bild: Bekanntlich wurde Kekulé im Jahre 1875 als Nachfolger Liebigs nach München be-

rufen, lehnte aber ab. Als er bei dem festlichen Fackelzug der Studentenschaft vom Balkon des chemischen Instituts zu dieser sprach, sagte er launig, er habe die Berufung u. a. deswegen abgelehnt, weil er kein „Hofmann“ sei. Diese Anspielung auf seinen hervorragenden chemischen Kollegen in Berlin, August Wilhelm von Hofmann, erregteverständnisvollen Jubel bei der Zuhörerschaft, die wußte, daß dieser durch seine glänzenden Vorträge und persönlichen Eigenschaften sowohl beim englischen wie beim deutschen Hof sich großer Beliebtheit erfreute.

Als Lehrer im Laboratorium ließ Kekulé seine Schüler möglichst selbständig arbeiten. Das ging so weit, daß er z. B. ablehnte, mir ein Thema für die Doktordissertation zu geben, ich solle selbst eins wählen. Er meinte, es sei jetzt fünfhundertmal bewiesen worden, daß „der Kekulé“ recht habe, und da habe es doch keinen Zweck, wenn ich dies zum 501. Male feststellen würde. Ich sei ja in der chemischen Literatur als Mitarbeiter von Städel's Jahresbericht schon etwas bewandert, und da müsse ich doch auch noch bestehende Lücken finden können. Als dann eins der unter Herzklöpfen vorgeschlagenen Themen seine Billigung fand und zu ganz unerwarteten neuen Resultaten führte, wollte ich gern die Arbeit mit Schluß meines achten Semesters beenden und promovieren; denn es wurde eine Assistentenstelle frei, um die ich mich bewerben wollte. Hierfür aber war der Besitz des Doktortitels vorgeschrieben. Da kamen Kekulés Weltgewandtheit und freundschaftliche Gesinnung prächtig zum Ausdruck. Er fand, die Arbeit, die noch schöne Ergebnisse verspreche, dürfe hier nicht abgebrochen, sondern müsse hübsch abgerundet werden. Aber er sei dennoch bereit, meine Anstellung als Assistent beim Kurator der Universität zu befürworten mit dem Bemerkung, er könne die Gewähr übernehmen, daß ich das Doktorexamen bestehen werde. Wie mächtig anspornend dieser Beweis des Vertrauens wirken mußte, kann man sich leicht vorstellen.

Mit der Wiedergabe solcher Erinnerungen möchte ich meine Streiflichter abschließen.

Freilich mußte ich noch mit Betrübnis erleben, daß später auf Kekulés Frische und Lebensfreudigkeit ernste Schatten fielen. Von dieser späteren Zeit vermag ich aber nichts Näheres zu berichten, da ich 1879 Bonn verließ, um mich auf seinen Rat in Heidelberg zu habilitieren. Hier hatte ich 1887 noch die Freude seines Besuches, bei dem er meinen Entschluß, in die Technik zu gehen, billigte. Unvergänglich bleibt sein Bild in meinem Herzen eingezeichnet.

[A. 139.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Neuere Indikatoren.

Von Dr. R. FRESENIUS, Wiesbaden.

(Vortrag in der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker auf der Hauptversammlung in Breslau am 24. Mai 1929.)

(Eingeg. 4. Juni 1929.)

Nicht allzu viele Indikatoren gelangen in der täglichen Laboratoriumspraxis bei maßanalytischen Arbeiten dauernd zur Anwendung. Um so größer ist die Zahl der Indikatoren, die im Laufe der Jahre für die verschiedensten maßanalytischen Zwecke in Vorschlag gebracht worden sind.

Wenn ich, der Aufforderung unseres Herrn Vorsitzenden nachkommend, über neuere Indikatoren be-

richte, so muß ich mich damit begnügen, auf Grund des Studiums der Literatur über eine Reihe beachtenswerter Veröffentlichungen der letzten Jahre zu berichten. Bei der Fülle des Stoffes ist es im Rahmen dieses Vortrages nicht möglich, erschöpfend zu referieren.

Die Indikatorenkunde ist in dem letzten Jahrzehnt wesentlich gefördert worden. Ich erinnere an die Ar-

beiten von Wilhelm Böttger, von J. M. Kolthoff und vor allem von A. Thiel.

Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, die in dem letzten Jahrzehnt von großer Bedeutung geworden ist, konnte mein Vetter Ludwig Fresenius¹⁾ in der Sitzung unserer Fachgruppe in Hamburg im Jahre 1922 berichten und dabei auf die grundlegenden Arbeiten von Wilhelm Ostwald, A. Hautzsch, N. Bjerrum, L. Michaelis, S. P. L. Sørensen, E. Salm, W. M. Clark und von J. M. Kolthoff hinweisen.

Von den verschiedenen Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, die in den letzten Jahren empfohlen worden sind, nenne ich zunächst das Salicyl-sulfo-phthalein, das durch Kondensation von Salicylsäure mit dem Anhydrid der Sulfobenzoësäure erhalten wird; ihm gibt W. C. Harden²⁾ den Namen „Salicylrot“. 0,5 ccm einer Lösung 1:1000 dieser Verbindung in 70%igem Alkohol färben 10 ccm einer sauren Lösung gelb ($pH < 6,6$); bei $pH = 7,0-7,2$ ist die Farbe deutlich braun; sie geht bei $pH = 8,2$ in blaurot über. Ist beim Neutralpunkt eine deutliche Farbänderung erwünscht, so kann man sich des Salicylrots bedienen. Das Tetrabromderivat, von Harden „Saliclypurpur“ genannt, zeigt bei $pH < 3,2$ eine gelbe Farbe, die durch Braunrot bei $pH = 4,6$ in Purpur übergeht.

Das Divanillylidene-cyclohexanon ($C_{22}H_{22}O_5$), das Divanillylidene-p-methyl-cyclohexanon sowie das Divanillylidene-m-methyl-cyclohexanon sind nach B. Samdahl³⁾ echte Indikatoren. Einige Tropfen einer alkoholischen Lösung 1:1000 färben eine verdünnte Säure grünlich-gelb, eine neutrale Lösung orangefarben, eine alkalische rot. Der Umschlag soll schärfer sein als bei Phenolphthalein. Das Umschlagsintervall liegt bei allen drei Cyclanonen zwischen $pH = 7,8$ und 9,4. Sie sollen ebenso empfindlich sein wie Methylrot, empfindlicher als Methylorange und Phenolphthalein.

Die bisher gebräuchlichen Einfarben-Indikatoren, wie Phenolphthalein, sind farblos in saurer Lösung, gefärbt in alkalischer Lösung. J. M. Kolthoff⁴⁾ lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf eine Reihe von Indikatoren, die im Gegensatz hierzu in alkalischer Lösung farblos, in saurer gefärbt sind, Abkömmlinge des Triphenylcarbinols, und zwar mit 7-, 6- und 5-Methoxygruppen. Kolthoff nennt das 2,4,6,2',4",4"-Heptamethoxy-triphenylcarbinol „Heptamethoxyrot“, das 2,4,2',4",2"-Hexamethoxy-triphenylcarbinol „Hexamethoxyrot“, und das 2,4,2',4",2"-Pentamethoxy-triphenylcarbinol „Pentamethoxyrot“. Das erstgenannte ist bei $pH = 7,0$ farblos, bei $pH = 5,0$ rot, das zweite bei $pH = 4,6$ farblos, und bei $pH = 2,6$ rosa, das letzte bei $pH = 3,2$ farblos, bei $pH = 1,2$ rotviolett. Das Heptamethoxyrot ändert seine Farbe zu langsam, als daß es für praktische Zwecke in Frage käme, die beiden anderen Verbindungen aber sind ausgezeichnete Indikatoren. Sie eignen sich z. B. zur Titration von Natriumcarbonat, zur Titration der Phosphorsäure als einbasischer Säure, wenn eine entsprechende Phosphatlösung (z. B. Dinatriumphosphatlösung) zum Vergleich herangezogen wird. Im Kaliumbichromat lassen sich bis 0,2% Chromtrioxyd mit Hilfe des Hexamethoxyrots nach-

weisen. Pentamethoxyrot wird zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration im Magensaft empfohlen.

Auf die Indikatoreigenschaften der methoxysubstituierten Triphenylcarbinole machte übrigens gleichzeitig H. Lund⁵⁾ aufmerksam.

Neuerdings empfiehlt J. M. Kolthoff⁶⁾ als Einfarbenindikator das Pinachrom zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration zwischen $pH = 5,8$ und 7,8. Das Pinachrom, das in der photographischen Technik Verwendung findet, ist p-Äthoxychinolin-p-Äthoxychinolin-äthylcyanin; es ist bei $pH = 5,4$ farblos, bei $pH = 5,6$ schwach rotviolett, bei $pH = 8,0$ tief rotviolett, es wird empfohlen zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Trinkwasser und destilliertem Wasser.

Das Yatren (2-Jod-1-oxychinolin-4-sulfonsäure), das bekanntlich als Arzneimittel Verwendung findet (bei Dysenterie), ist ein gelbes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Die Intensität der Färbung ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Die alkalische Lösung ist farblos, die schwachsäure gefärbt, die stark saure wieder farblos. H. W. van Urk⁷⁾ empfiehlt das Yatren, das ein einfacher amphoterer Elektrolyt ist, als Universalindikator zu einer vorläufigen Abschätzung des pH -Wertes, zur Abgrenzung des pH -Wertes bei 8, zum Nachweis von Bicarbonat in Neutralsalzen. Die Farbe ist dem undissozierten Körper zuzuschreiben, die Ionen sind ungefärbt.

Es sei hier besonders auch auf die eingehenden Untersuchungen von A. Thiel und O. Peter⁸⁾ über Azo-indikatoren hingewiesen.

Durch geeignete Kombination zweier Farbindikatoren gelingt es, Mischindikatoren darzustellen, die bei einem bestimmten pH -Wert ihre Farbe stark ändern. Kolthoff⁹⁾ hat mehr als zwei Dutzend derartige Mischindikatoren angegeben. Sie umfassen das Gebiet von $pH = 3,25$ bis 10,8. Als Beispiel für solche Mischindikatoren nehme ich Methylorange (wässrige Lösung 1:1000) und Indigocarmine (wässrige Lösung 2,5:1000), die schon von R. Luther¹⁰⁾ und von C. Kirschnick¹¹⁾ zur Anwendung gebracht wurden; im Verhältnis 1:1 gemischt, färben sie saure Lösungen violett, alkalische grün. Der Umschlagspunkt liegt bei $pH = 4,1$. Diese Mischindikatoren sollen Verwendung finden bei der Titration von mittelstarken neben sehr schwachen Säuren, von schwachen Säuren mit nur schwachen Basen oder umgekehrt. Nilblau und Cyanin werden hier erstmalig als Indikatoren verwendet.

E. Bogen¹²⁾ benutzt zur Bestimmung der pH -Zahl einen als Universalindikator bezeichneten Mischindikator. Phenolphthalein, Methylrot, Dimethylaminazobenzol, Bromthymolblau und Thymolblau werden in absolutem Alkohol gelöst. Rote Farbe der mit einem Tropfen des Indikators versetzten Lösung zeigt $pH = 2,0$ an, orange 4,0, gelb 6,0, grün 8,0, blau 10,0.

Für dunkle, bzw. gefärbte Lösungen werden fluoreszierende Indikatoren empfohlen, so von R. Robl¹³⁾ das Umbelliferon, das durch Kondensation

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 35, 298 [1922].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 3139 [1927].

³⁾ Journ. Pharmac. Chim. (8) 7, 162 [1928]; durch Chem. Ztrbl. 99, I, 2256 [1928].

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1218 [1927].

⁵⁾ Ebenda 50, 1604 [1928].

⁶⁾ Ztschr. analyt. Chem. 77, 12 [1929].

⁷⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173, 169 [1928].

⁸⁾ Biochem. Ztschr. 189, 26 [1927].

⁹⁾ Chem.-Ztg. 31, 1172 [1907].

¹⁰⁾ Ebenda 31, 960 [1907].

¹¹⁾ Amer. Journ. Pharmac. 9 [1927]; durch Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267, 47 [1929].

¹²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1725 [1926].

von Äpfelsäure und Resorcin mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt wird. Die Titration geschieht unter Benutzung einer Analysenquarzlampe. Saure Lösungen erscheinen schwach blaustrichig. Um jeden Tropfen zugesetzter Lauge bildet sich sofort ein intensiver himmelblauer fluoreszierender Hof, der beim Umschwenken bzw. Umrühren verschwindet, bis schließlich die Fluorescenz bestehen bleibt. Der Umschlag ist scharf. Das Umschlagsintervall liegt zwischen $\text{pH} = 6,5$ und 7,6.

C. Bülow und W. Dick¹⁴⁾ zeigen nun, daß das β -Methylumbelliferon, das man aus Resorcin und Acetessigester darstellt, in saurer Lösung farblos ist, bei einem geringen Überschuß von Hydroxylionen aber starke blaue Fluorescenz zeigt. Sie führen die Titration ohne Analysenquarzlampe aus, stellen nur zur besseren Sichtbarmachung der beim Einfüllen der Laugentropfen entstehenden blau fluoreszierenden Wolken die zu titrierende Flüssigkeit auf schwarzes Glanzpapier. Gefärbte Lösungen verdecken die Fluorescenz nicht. Der Umschlag erfolgt zwischen $\text{pH} = 5,8$ und 7,5.

Beide Indikatoren sind brauchbar für starke Säuren mit starken Basen, für die Titration schwacher Säuren ist nur das Umbelliferon zu gebrauchen, nicht aber das β -Methylumbelliferon.

Schließlich sei noch auf die Trübungsindikatoren hingewiesen, deren Untersuchung K. Naegele¹⁵⁾ begonnen hat. Das Prinzip der Trübungsindikatoren beruht darauf, daß gewisse kolloide Systeme nach Erreichung eines bestimmten pH-Wertes ihren Dispersitätsgrad derart verkleinern, daß in diesem Punkt Flockung oder mindestens starke Trübung der Lösung eintritt. Sowohl kolloide Ampholyte (z. B. Albumin, Globulin), wie kolloide Elektrolyte (z. B. Stearinäure, Harnsäure, Kieselsäure, Wolframsäure usw.) als auch nichtionogene Kolloide (z. B. Goldsol, Eisenoxydsol, Arsentrifluids) können als Indikatoren dienen.

Mitunter werden auch wieder Indikatoren angegeben, die aus gefärbten Blüten, Blättern oder Beeren hergestellt werden. A. Reisenleitner¹⁶⁾ stellt so einen Indikator aus den roten Blütenblättern von *Daucus carota* her, V. Matula¹⁷⁾ aus den Blättern des Rotkohls, ebenso Milobedzki und S. Jajte¹⁸⁾, und schließlich L. Mosenz¹⁹⁾ aus ganz reifen schwarzen Maulbeeren (*Morus nigra*).

A. Scott Dodd²⁰⁾ neutralisiert alkalische Borsäurelösungen vor der Titration der Borsäure bei Gegenwart von Mannit unter Verwendung von Sofnol als Indikator. Er macht über diesen Indikator aber nur kurze Angaben. Sofnol wird von der Sofnol-Ltd. in Greenwich hergestellt. Der Umschlag bei $\text{pH} = 6,5$ von Rosa in Gelb soll scharf sein. Über die Zusammensetzung des Sofnols wird nichts gesagt.

L. Duparc und E. Rogovine²¹⁾ machen die Phosphorsäuretitration mit Uranylacetat dadurch genauer und einfacher, daß sie als Indikator Natriumsalicylat zugeben (10 ccm einer 10%igen Lösung), zum Sieden erhitzen und auf Orange titrieren. Nachdem die Phosphorsäure als Uranylphosphat ausgefällt ist, färbt sich die Lösung bei Gegenwart von Natriumsalicylat orangegelb. Duparc und Rogovine nehmen

an, daß sich Uranylatriumsalicylat bildet. Die Uranylacetatlösung wird auf eine Tricalciumphosphatlösung von bekanntem Gehalt unter den gleichen Bedingungen gestellt.

Die Zinktitration mit Ferrocyanalkalium nach M. Galletti erfolgt unter Verwendung eines äußeren Indikators, d. h. der Endpunkt wird festgestellt durch Tüpfeln mit Ammonmolybdatlösung, bis das Auftreten einer Gelbbraunfärbung anzeigt, daß Ferrocyanalkalium im Überschuß vorhanden ist. St. Urbasch²²⁾ verbesserte die Methode s. Zt. durch Anwendung des Eisenchlorids als inneren Indikators. W. H. Cone und L. C. Cadby²³⁾ empfehlen Diphenylbenzidin. Mit einer ganz geringen Menge Kaliumferrocyanid bildet Zinksalz ein Oxydationsprodukt des Diphenylbenzidins, eine blaue Verbindung, die durch den ersten überschüssigen Tropfen Ferrocyanidlösung reduziert wird. Ähnlich wie das Diphenylbenzidin verhält sich das Diphenylamin. Die blaue Färbung tritt nach Zugabe der Ferrocyanidlösung auf, der man eine kleine Menge Ferricyanid zusetzt. Die Farbe wird bei der Titration dunkler, geht dann in der Nähe des Endpunktes in Dunkelrot über, um dann in Blaßgrün umzuschlagen. Da der Indikator reversibel ist, kann man, wenn übertitriert wurde, entweder mit Zinkchlorid zurücktitrieren oder einen gemessenen Überschuß an Zinkchlorid zugeben und die Titration fortsetzen. Kolthoff²⁴⁾, der die Methode alsbald nach ihrem Bekanntwerden nachgeprüft hat, empfiehlt sie sehr unter etwas abgeänderten Bedingungen. Er säuert die Zinklösung mit Schwefelsäure an, gibt einige Gramm Ammonsulfat zu und titriert in der Wärme bei 60°.

Diphenylamin ist von J. Knoop²⁵⁾ schon vor einer Reihe von Jahren als reversibler oxydimetrischer Indikator zur chromatometrischen Bestimmung des Eisens vorgeschlagen worden. Der Vorteil der Verwendung von Bichromat an Stelle des Permanganats liegt einmal in der Titerkonstanz der Bichromatlösung, zum anderen in der Möglichkeit, auch in salzsaurer Lösung ohne Schwierigkeit arbeiten zu können. Es ist deshalb zu verstehen, daß die Verwendung des Diphenylamins als Indikator auf eine ganze Reihe von chromatometrischen Methoden übertragen wurde. Auch manganometrische Methoden verschiedener Stoffe sind unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator durchgeführt worden. Knoop²⁶⁾ versuchte daher, das Diphenylamin auch bei der manganometrischen Bestimmung der Ferrocyanwasserstoff-säure zu verwenden, konnte bisher aber befriedigende Resultate nicht erzielen; dagegen fand er in dem Erioglaucin A und dem Eriogruin B der Anilinfarben- und Extraktfabriken, vorm. J. R. Geigy, in Basel, zwei Triphenylmethanderivaten, geeignete Indikatoren für den genannten Zweck.

Erioglaucin A ist in Wasser mit blauer Farbe leicht löslich. Nicht zu stark saure Lösungen des Farbstoffes sind grün. Durch eine Spur Kaliumpermanganat erleidet die grüne Lösung eine auffallende Farbveränderung, die grüne Lösung wird bläulichrot. Eriogruin B gibt, in Wasser gelöst, eine bläulich-grüne Lösung. Nach Zusatz von Mineralsäuren wird diese Lösung sofort intensiv gelb. Durch eine Spur Permanganat wird diese

¹⁴⁾ Ztschr. analyt. Chem. 75, 81 [1928].

¹⁵⁾ Kolloidchem. Beih. 21, 305 [1926].

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. 47, 689 [1923].

¹⁷⁾ Ebenda 48, 305 [1924].

¹⁸⁾ Chem. Ztrbl. 98, I, 324 [1927].

¹⁹⁾ Ztschr. analyt. Chem. 77, 37 [1929].

²⁰⁾ Analyst 52, 459 [1927].

²¹⁾ Helv. chim. Acta 11, 598 [1928].

²²⁾ Chem.-Ztg. 46, 54 [1922].

²³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 356 [1927].

²⁴⁾ Chem. Weekbl. 24, 203 [1927]; durch Chem. Ztrbl. 98, II, 300 [1927].

²⁵⁾ Ztschr. analyt. Chem. 63, 81 [1923].

²⁶⁾ Ebenda 77, 111 [1929].

gelbe Lösung satt orangegelb. Beide Indikatoren sind reversibel, durch Zusatz einer Spur Ferrosalz wird die ursprüngliche Farbe wieder hervorgerufen. Der Farbumschlag erfolgt bei Eriogrün B nicht ganz so rasch wie bei Erioglaucin A. Eriogrün B ist gegen oxydative Wirkungen also weniger empfindlich. Gegen Kaliumbichromat sind beide Indikatoren unempfindlich, sie sind also spezifisch manganometrische Indikatoren. Bei ihrer Anwendung bei der Permanganattitration der Ferrocyanwasserstoffsäure zeigte es sich, daß der Endpunkt auf einen Tropfen (0,02 ccm) einer 0,05 n-Permanganatlösung bestimmt werden kann. Die Eigenfarbe der Ferrocyan- und Ferricyan-Ionen, die sich sonst unangenehm bemerkbar macht, stört nicht. Die alte de Haen'sche Methode verliert damit ihre Unsicherheit. Die Empfindlichkeit beider Indikatoren ist so groß, daß sie auch für Mikrotitrationen in Frage kommen. Knopf fand noch eine ganze Reihe von Triphenylmethanfarbstoffen, die als oxydimetrische Indikatoren benutzt werden können, deren Bewertung aber eine kritische Prüfung voraussetzt. — In Gemeinschaft mit O. Kubelkova berichtet Knopf²⁷⁾ noch über die Permanganattitration von Eisen mit beiden Indikatoren, namentlich auch über Mikrotitrationen.

K. Fajans und H. Wolff²⁸⁾ haben beobachtet, daß frisch gefälltes Silberchlorid eine starke Neigung hat, Silberionen zu adsorbieren. Die positiv beladenen Teilchen adsorbieren nun wieder unter Deformation des Anions Farbstoffanionen, und dabei entsteht eine gefärbte Verbindung. Auf diesen Beobachtungen beruht ein Verfahren der Bestimmung von Silber und Halogen unter Verwendung eines sauren Farbstoffs der Fluorescinreihe. Wilhelm Böttger und K. O. Schmitt²⁹⁾, die das Verfahren alsbald nachprüften, bestätigen die Angaben von Fajans, ebenso O. Tomáček³⁰⁾ sowie Kolthoff und L. H. van Berk³¹⁾, die die Bezeichnung Adsorptionsindikatoren einführen. Fajans und Wolff haben nun gefunden, daß Jodid neben Chlorid bestimmt werden kann, da die angewen-

deten Farbstoffe vom Jodsilber weniger stark adsorbiert werden als die Jod-Ionen der Lösung, jedoch deutlich stärker als die Chlor-Ionen. Kolthoff³²⁾ fand bei der Nachprüfung, daß Eosin sich sehr gut als Adsorptionsindikator eignet, und daß durch Zugabe von Ammoncarbonat der von Fajans festgestellte Fehler beseitigt wird. Neuerdings hat R. Burstein³³⁾ die Fajans-Methode auf Blei- und Ferrocyanionen übertragen und dabei festgestellt, daß nur Farbstoffe der Fluoresceinreihe sich als Adsorptionsindikatoren eignen. J. Hodakow³⁴⁾ fand im Methylviolettt einen Adsorptionsindikator für Halogenionen.

Die Zahl der Vorschläge neuer Indikatoren aus den letzten Jahren ist also groß, und man versucht auf den verschiedensten Wegen zum Ziele zu gelangen, d. h. den Endpunkt der Titration möglichst genau und sicher festzustellen. Welche von all den vielen Vorschlägen, über die ich Ihnen berichtet habe, sich in der Praxis einzügern werden, läßt sich aber nicht voraussehen, da hierfür theoretische Erwägungen und praktische Versuche nicht allein maßgebend sind.

Dies gilt, ganz abgesehen von dem Preis, der Zugänglichkeit des betreffenden Indikators und der Notwendigkeit, das Ergebnis der Nachprüfung von anderer Seite abzuwarten oder eine solche selbst vorzunehmen, vor allem bei maßanalytischen Verfahren, die von bestimmten Gruppen oder Verbänden oder durch internationale Vereinbarung festgelegt sind. Hat z. B. ein Schiedschemiker den Auftrag, eine zur Untersuchung eingeschickte Substanz nach einer vorgeschriebenen Methode zu untersuchen, so muß er sich genau an die Vorschriften halten, auch hinsichtlich des Indikators. Er wird also, wenn bei der Untersuchung weinsäurehaltigen Rohmaterials die Methode Goldenberg 1907³⁵⁾ vorgeschrieben ist, den Neutralpunkt durch Tüpfeln auf empfindlichem Lackmuspapier feststellen müssen, und darf nicht einen ihm geeignet erscheinenden Indikator zusetzen, wie dies in einer anderen Ausführungsform der Methode³⁶⁾ geschieht. [A. 95.]

²⁷⁾ Ebenda 77, 125 [1929].

²⁸⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 137, 230 [1924].

²⁹⁾ Ebenda 137, 246 [1924].

³⁰⁾ Chem. Ztbl. 97, II, 270 [1926].

³¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. 70, 369 [1927].

³²⁾ Ztschr. analyt. Chem. 70, 395 [1927].

³³⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 164, 219 [1927].

³⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 127, 43 [1927].

³⁵⁾ Ztschr. analyt. Chem. 47, 57 [1908].

³⁶⁾ Ebenda 63, 111 [1923].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Komitee zur Veranstaltung von Gastvorträgen ausländischer Gelehrter der exakten Wissenschaft zu Wien.

Geh. Rat Prof. Dr. R. Willstätter, München: „Lebensvorgänge und technische Methoden“¹⁾.

Vortr. legt dar, daß die technischen Vorgänge der chemischen Großindustrie im Begriffe sind, sich den Reaktionen der lebenden Zelle anzunähern, insofern in dieser Entwicklung den Katalysatoren eine führende Rolle zufällt. Es werden eingehende Vergleiche zwischen technischen und biologischen Reaktionen gezogen, die in folgenden Schlussausführungen gipfeln:

„Die gemischten anorganischen Katalysatoren der Industrie und die natürlichen Vorbilder von den Katalysen der Lebensvorgänge bieten merkwürdige Parallelen, die durch neue Analysen enzymatischer Systeme aufgedeckt wurden. Besonders bei den proteolytischen Enzymen sind schöne Beispiele für die Bedeutung physiologischer Komplexe bekanntgeworden, worin Begleitstoffe die Aktivität der Enzyme steigern und ihre Spezifität beeinflussen, indem sie nämlich den

Kreis ihrer Substrate erweitern. Derart ist nach den Untersuchungen von E. Waldschmidt-Leitz die Bedeutung des Aktivators Enterokinase für das Trypsin; ähnlich wirkt nach neuen Ergebnissen desselben Forschers eine von ihm beobachtete Kinase des Kathepsins, der in schwach saurem Gebiet wirkende Proteinase der Milz. Auf die pflanzliche Proteinase Papain wirkt Blausäure als Aktivator, der zugleich den Wirkungsbereich dieser Protease erweitert; gleichwertig mit Blausäure ist nach neuen Befunden von O. Ambros und A. Harteneck ein in der Natur vorkommender Aktivator, eine Phytokinase.

Die unabsehbare technische Bedeutung der katalytischen Prozesse, auf deren künftige Entwicklung das Verfahren der Benzingewinnung aus Kohle oder zunächst aus schweren Ölen durch Cracken und gleichzeitige Hydrierung die allgemeine Aufmerksamkeit lenkt, hat in den letzten Jahren eine wachsende Zahl von Forschern und gut eingerichteten Instituten für die Probleme der Katalyse gewonnen, und es ist eine umfangreiche Literatur im Entstehen, besonders hinsichtlich der katalytischen Erscheinungen an heterogenen Gasreaktionen. Dadurch hat die physikalisch-chemische Forschung unsere Kenntnis vom Wesen der Katalyse experimentell und theoretisch bedeutend gefördert. In den Untersuchungen über die Kinetik heterogener Gasreaktionen werden die Gesetze der Gasadsorption in Grenzschichten, der Adsorptionsisothermen,

¹⁾ Vgl. Österr. Chemiker-Ztg. 32, 107 [1929].