

die Hydrolyse des Eisenphosphates bereits begonnen hatte. Dieser Vorgang läßt sich ziemlich gut an der Färbung des abfiltrierten Niederschlags erkennen. Die Färbung des Eisenphosphates ist bei kleinen Mengen schwach gelblich und wird bei größeren tiefer gelb. Sowie die Färbung aber einen Stich ins Rötliche bekommt, ist die Probe zu verwerfen, da dann der Niederschlag mit Sicherheit Eisenhydroxyd und somit Kieselsäure adsorbiert enthält.

Auf Grund der Versuche ergibt sich nun folgende Arbeitsweise:

1. Lösungen, die neben Kieselsäure allein Phosphat enthalten.

50—100 cm³ der Lösung werden in einem 200—300 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben (Jena) mit 3 cm³ einer Calciumchloridlösung (20 g CaCl₂ · 6H₂O in 100 cm³ Wasser) und 1 g Calciumcarbonat¹⁾ (pro analysi) versetzt. Die Lösung wird schnell zum Sieden erhitzt und nach der Stoppuhr 5 min am Sieden gehalten. Nach kurzem Absetzenlassen wird die siedende heiße Lösung filtriert, was sehr schnell vor sich geht (1½ min), der Niederschlag einmal mit heißem dest. Wasser nachgewaschen, das Filtrat sofort gekühlt und dann colorimetriert. Die Kieselsäureabgabe des Glases wird unter denselben Bedingungen bestimmt und vom Resultat in Abzug gebracht.

2. Lösungen, die neben Kieselsäure Eisen allein oder Eisen und Phosphat enthalten.

50—100 cm³ der Lösung werden mit 3 cm³ einer Natriumphosphatlösung (18,6 g Na₂HPO₄ · 12H₂O in 200 cm³ Wasser) und

10) Es wurde festgestellt, daß Calciumcarbonat sich durch Magnesiumcarbonat ersetzen läßt. Es wurde jedoch bei den folgenden Versuchen lediglich Calciumcarbonat benutzt, weil es sich besser filtrieren läßt.

3 cm³ der Calciumchloridlösung versetzt. Nach Zusatz von 1 g Calciumcarbonat wird schnell zum Sieden erhitzt und nach der Stoppuhr, entsprechend den Kochzeiten der Tabelle 5, am Sieden gehalten. Die weitere Verarbeitung geschieht wie unter 1 angegeben.

Das Verfahren läßt sich dadurch vereinfachen, daß man die Fällung der Phosphate nicht unter Kochen, sondern auf dem Wasserbade vornimmt. Die vollständige Fällung der Phosphate dauert dann etwas länger — man muß 10 min lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzen —, man hat aber den Vorteil einer einheitlichen Kochdauer. Die Anpassung der Dauer des Erhitzens an den Eisengehalt des untersuchten Wassers ist dann aus dem Grunde nicht mehr notwendig, weil die Hydrolyse des Eisenphosphates sich unter diesen Bedingungen wesentlich langsamer vollzieht als beim Kochen der Lösung. Erst bei einem Mehrfachen der angegebenen Zeit (30 min) macht sich die Hydrolyse des Eisenphosphates durch Kieselsäureverluste bemerkbar.

Es läßt sich somit die folgende vereinfachte Arbeitsweise empfehlen:

Zu 50 bis 100 cm³ des zu untersuchenden Wassers werden 3 cm³ Natriumphosphatlösung, 3 cm³ Calciumchloridlösung und 1 g Calciumcarbonat zugegeben und der Kolben 10 min lang auf einem kochenden Wasserbad unter häufigem Umschütteln erhitzt. Man filtriert heiß, wäscht einmal heiß nach, kühl und colorimetriert.

Die Bestimmung der Kieselsäureabgabe des Glases erfolgt hier wegen der sehr geringen Mengen (etwa 50 bis 60 γ) vorteilhaft so, daß man die Zunahme des Kieselsäuregehaltes nicht in dest. Wasser, sondern in einer SiO₂-Lösung bekannten Gehaltes feststellt und die Differenz beider Werte in Rechnung setzt. [A. 167.]

Praktische Neuerungen auf dem Gebiete der Indikatorenkunde.

Von Prof. Dr. A. THIEL, Marburg (Lahn).
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg.

(Eingeg. 7. September 1931.)

Auf Grund systematischer Untersuchungen auf dem Gebiete der Indikatorenkunde gelangt man vielfach zu der Erkenntnis, daß bei der Anwendung der Indikatoren noch mancher unzweckmäßige oder gar fehlerhafte Brauch befolgt wird. Im folgenden sollen zwei Verbesserungsvorschläge bekanntgegeben werden.

1. Methylrot ist bisher stets in Form der freien Carbonsäure in den Handel gekommen, bildet dunkelrote Kristalle und ist in Wasser ungemein schwer löslich. Genaue Angaben darüber zu machen, ist zwecklos, weil die Löslichkeit stark von dem Gehalte des Wassers an geringen Verunreinigungen saurer oder basischer Natur abhängt, wie sie bekanntlich auch das destillierte Wasser der Praxis aufweist. Man kann bei 20° mit einer praktischen Löslichkeit von rund 10⁻⁴ Mol/Liter rechnen¹⁾.

Infolgedessen ist es von jeher üblich, zur Bereitung der Indikatorlösung Alkohol (von etwa 50%) zu verwenden. Dieser Brauch steht in einem merkwürdigen Widerspruch zu dem entsprechenden Verfahren bei den dem Methylrot chemisch nahestehenden anderen Azo-Indikatoren Methyloorange und Tropäolin 00, die ja ebenfalls als freie Säuren schwer löslich sind. Hier fällt es niemandem ein, die Indikatorlösung aus der freien Säure zu bereiten; es werden vielmehr dazu die viel leichter löslichen Natriumsalze benutzt.

Es liegt nahe, auch im Falle des Methylrot das Natriumsalz zu verwenden, zumal da dieses besonders leichtlöslich ist; man kann bei 20° eine 0,87 n-Lösung,

enthaltend 253 g im Liter, herstellen. Der Gebrauch des Natriumsalzes macht die Verwendung von Alkohol gänzlich überflüssig und ist daher schon aus Ersparnisgründen anzuraten. Das Salz wird von E. Merck unter der Bezeichnung „Methylrot wasserlöslich“ in den Handel gebracht.

Wenn das zum Lösen dienende destillierte Wasser etwas kohlensäurehaltig ist, fällt leicht etwas Indikator in gelbroten Flocken aus. Das läßt sich sehr einfach in der Weise vermeiden, daß man frisch ausgekochtes Wasser benutzt oder durch eine Spur Sodalösung die freie Kohlensäure bindet. In letzterem Falle geht die zunächst vorhandene gelbrote Farbe der Lösung in ein reines Gelb über.

Noch nicht genügend bekannt scheint zu sein, daß Methylrot wegen seines doppelten Umschlages (beim Ansäuern zunächst von Gelb nach einem etwas blau-stichigen Rot und weiterhin nach einem reineren, aber farbschwächeren Rot) besondere Vorsichtsmaßregeln verlangt, wenn man feinere colorimetrische Messungen, etwa für Zwecke der Bathmometrie (pH-Messung), damit ausführen will²⁾. Die Außerachtlassung dieser Besonderheiten des Indikators kann recht grobe Meßfehler verursachen.

2. Thymolphthalein. Zu Titrationen, die bis in stärker alkalische Gebiete hineinführen, wird an Stelle von Phenolphthalein als Indikator mit geeigneterer Halbwertstufe vornehmlich das Thymolphthalein gebraucht, dessen alkalische Lösungen tiefblau sind. Auch

¹⁾ Näheres bei A. Thiel, A. Dassler und F. Wülfken, Fortschr. der Chem., Phys. und phys. Chem. 18, 181 [1924].

²⁾ Siehe A. Thiel, Marburger Sitzungsber. 66, 37 [1931].

dieser Indikator zeichnet sich in freiem Zustande durch auffallend geringe Wasserlöslichkeit aus. Man bereitet daher seine Lösungen stets mit Alkohol.

Auf der Eigenschaft der Schwerlöslichkeit beruht die Erscheinung, daß Lösungen von Thymolphthalein sich bei Verminderung der alkalischen Reaktion trüben und den festen Indikator ausscheiden, längst ehe aller Indikator aus dem Salzzustande in Freiheit gesetzt ist. Es ist daher unmöglich, Thymolphthalein zu feineren Meßzwecken quantitativer Art, bei denen aus der Intensität der Blaufärbung Schlüsse auf die Reaktion der Lösung gezogen werden sollen, zu verwenden. An seiner Stelle ist — und zwar für alle Verwendungszwecke — das p-Xylenolphthalein zu empfehlen, das ebenfalls von Merck hergestellt wird und sich durch wesentlich größere Löslichkeit vorteilhaft vom Thymolphthalein unterscheidet — die Löslichkeit des p-Xylenolphthaleins ist ungefähr 35 mal so groß wie die des Thymolphthaleins, nämlich in Stufe 8,5 etwa $3,8 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter gegen etwa $0,11 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter beim Thymolphthalein —, während seine Indikatoreigenschaften mit denen des

genannten Indikators fast genau übereinstimmen, wie folgende kleine Tabelle zeigt:

Indikator	Halbwertstufe	Absorptions-Maximum b. d. Wellenlänge m μ	Molare Extinktion im Maximum cm 2 /m Mol
Thymolphthalein	9,70	591	$\epsilon = 4,2 \cdot 10^4$
p-Xylenolphthalein	9,65	591	$\epsilon = 4,0 \cdot 10^4$

Auch hinsichtlich der „Alkalifestigkeit“ (Widerstandsfähigkeit gegen die entfärbende Wirkung größerer Alkaliüberschüsse) ist das p-Xylenolphthalein dem Thymolphthalein praktisch gleichwertig. Zu bemerken ist noch, daß sowohl Thymolphthalein als auch p-Xylenolphthalein (gleich dem Phenolphthalein) zweifertige Indikatoren sind. Die Affinitätskonstanten sind für die beiden Säurefunktionen des p-Xylenolphthaleins zu $10^{-9,07}$ und $10^{-9,55}$ ermittelt worden.

Für ihre Mitwirkung bei den dieser Mitteilung zugrundeliegenden Messungen habe ich den Herren Dr. R. Diehl und Dr. G. Coch bestens zu danken.

[A. 160.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

50-Jahr-Feier der Society of Chemical Industry.

London, 13. bis 19. Juli 1931.

(Fortsetzung aus Heft 41, S. 855.)

Dr. S. P. L. Sørensen, Kopenhagen: „Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration.“

Vortr. will an Hand einiger Beispiele die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für eine große Reihe von Reaktionen zeigen. Es ist ja schon lange bekannt, daß die Azidität oder Alkalität des Milieus für die chemischen Prozesse von großer Bedeutung sind. Man hat zwei Arten der Azidität zu unterscheiden, die Gesamtmenge der gelösten Säure und die Wasserstoffionenkonzentration, die den Anteil der dissozierten Säure bestimmt. An dem Beispiel von Salzsäure und Essigsäure erörtert Vortr. die Verhältnisse. Die normalen Säuren enthalten in beiden Fällen ein Mol. Säure in einem Liter, aber beide Lösungen sind nicht in gleicher Weise dissoziert. Salzsäure ist fast vollkommen dissoziert, Essigsäure fast gar nicht. Bei der Titration erhält man andere Werte als bei der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, die man durch pH ausdrückt. Je kleiner das pH, desto größer ist die Azidität, umgekehrt, je größer pH, desto geringer die Azidität. Vortr. erörtert dann die Pufferwirkung. Puffer, die große Änderungen in den H-Ionen-Konzentrationen bewirken, sind besonders in den biologischen Substanzen enthalten. Sie bestehen zum Teil aus anorganischen Stoffen, wie Phosphor, zum Teil aus organischen, wie Proteinen. Bei biologischen Prozessen spielt die wahre Azidität, d. h. die pH-Konzentration, eine große Rolle. Es ist bekannt, daß alle biologischen Vorgänge eine optimale Wasserstoffionenkonzentration haben. So beträgt diese für die Lösung von Zucker und die Bildung von Stärke pH 5. Die tryptischen Prozesse der Proteine verlaufen am günstigsten bei pH = 8. Ein pH = 5 entspricht einer Konzentration von $1/10000$ mg Wasserstoffionen in einem Liter. In den meisten Fällen spielt nicht nur die Wasserstoffionenkonzentration als solche die bedeutende Rolle, sondern das Gleichgewicht. Vortr. zeigt dann, wie die Wasserstoffionenkonzentration in der Industrie eine Rolle spielt, so in der Brauindustrie, der Gärungsindustrie und in der Lederindustrie, aber auch bei Industrien, die nicht wie diese genannten auf biologischen Prozessen fußen, spielt die Wasserstoffionenkonzentration eine große Rolle, so bei der Darstellung chemischer und pharmazeutischer Produkte, bei der Zuckeraufbereitung und Raffination. In der Brauindustrie, die hauptsächlich mit biologischen Prozessen arbeitet, wird die Umwandlung der Gerste zu Malz, die Lösung des Malzes, die Saccharifizierung nur bei Einhaltung gewisser Ionenkonzentrationen und gewisser Temperaturen in der günstigsten Weise ermöglicht. Oft muß man die Würzen künstlich ansäuern, wenn das verwendete Wasser reich an Carbonaten ist. Die richtige Wasserstoffionenkonzentration spielt insbesondere bei der Herstellung

von Pilsener Bier eine Rolle, wo Farbe und Geschmack stark beeinflußt werden. In der Zuckerfabrikation zeigt sich der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration sehr stark. Rohrzucker ist nur in schwach saurer Lösung gut zu verarbeiten. Glucose kann in alkalischen Lösungen nicht bestehen. Bei der Herstellung von Bonbons wird der Rohrzucker gekocht, und es tritt eine geringe Inversion ein. Wird diese Inversion nicht in richtiger Weise durchgeführt, dann werden die Bonbons hygroscopisch. Man muß bei der Fabrikation daher die sog. Zuckerprobe vornehmen, die in einer Bestimmung des Invertzuckers beruht. An Stelle der Zuckerprobe kann eine einfache colorimetrische Bestimmung treten. Die günstigste Wasserstoffionenkonzentration ist in diesem Fall 4,5 bis 4,9. Die Darstellung des Insulins aus Pankreas wurde in großen Mengen erst möglich, als man es lernte, das Rohmaterial bei Wasserstoffionenkonzentrationen zu extrahieren, die proteolytische Lösungen verhinderten. In der Lederindustrie wird die Epidermis von den Häuten mit Alkalien behandelt und mit Gerbstoffen unter verschiedenen Bedingungen Umwandlungen erzielt. In der Lederfabrikation hängt das Verhalten der verschiedenen Proteine von dem verschiedenen Abbau ab. Von größter Bedeutung hierbei ist das Einhalten der richtigen Wasserstoffionenkonzentration, so daß alle Vorgänge unter den besten Bedingungen vor sich gehen können. Vortr. verweist insbesondere auf das Problem des Quellens der Häute, d. h. Absorption von Flüssigkeit und den umgekehrten Prozeß der Trocknung, die beide durch die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt sind. Bei der Aufklärung dieser Vorgänge und der Untersuchung der tryptischen Vorgänge spielt die Wasserstoffionenkonzentration eine ausschlaggebende Rolle. Durch ein tieferes Eindringen in die Naturvorgänge konnten industrielle Fortschritte erzielt werden, die also innig verbunden sind mit den neuen Fortschritten der Wissenschaft. —

In einem Vortrag im Gewerbe- und Industriemuseum sprach Prof. R. V. Wheeler, Prof. der Brennstofftechnologie an der Universität Sheffield und Direktor der Forschungsstation für das Grubensicherheitswesen, über „Staubexplosionen“.

Die Entzündbarkeit eines Staubes ist von seiner Zusammensetzung abhängig, aber bei gleichen Stoffen wird die Entzündbarkeit durch den Feinheitsgrad des Staubes bedingt, allerdings nur bis zu einem gewissen Feinheitsgrad. Bei einer Mahlfeinheit, bei der kein Rückstand auf einem 250-Maschen-Sieb bleibt, nimmt die Entzündbarkeit des Staubes wieder ab. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen beeinflußt bei gleichem Feinheitsgrad des Kohlenstaubs die Entzündbarkeit. In manchen Betrieben, so bei der Entzündung von Zucker- oder Holzstaub, war die Initialzündung zwar auf die in der Anlage vorhandenen Gase zurückzuführen, aber das Fortschreiten der Flamme ist nicht mehr von den Gasen abhängig. Für gleichartige Stoffe läßt sich wohl leicht ein Maß der Entzündbarkeit finden, nicht aber für heterogene Stoffe. Die Grenze für die Entflammbarkeit ist die geringste Menge, bei der ein Staubgehalt in der