

der Weinbergschnecke vorkommendes cellulosespaltendes Enzym. Auch bei diesen Arbeiten wurde gefunden, daß das strukturlose Material leichter enzymatisch angreifbar ist als die Viscosefaser. Weiterhin haben wir einen ähnlichen Fall bei der Kollagenfaser. Kollagen wird durch Trypsin und Papain nicht oder nur wenig angegriffen.

Wenn man aber die Faserstruktur durch Kochen zerstört, d. h. Kollagen in Gelatine überführt, so ist das Material nunmehr leicht durch die proteolytischen Enzyme spaltbar. Es ist demnach auch in diesem Falle der Eiweißkörper mit Faserstruktur durch die höhere Resistenz gegen Enzyme ausgezeichnet. [A. 122.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Vereinfachung der optischen Bathmometrie durch Anwendung der „spektralen Mischfarbencolorimetrie“ und sonstige Verbesserungen.

Von Prof. Dr. A. THIEL und Dr. H. LOGEMANN.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

(Eingeg. 10. September 1935.)

Vor einigen Jahren haben wir gezeigt¹⁾, daß man im Mischfarbencolorimeter durch Verwendung des Prinzips von Gillespie sehr einfach und genau Säurestufen (p_H -Werte) messen kann (optische Bathmometrie). Wir haben dafür eine Reihe von Farbindicatoren angegeben, die das Stufengebiet von 1,0 bis 11,3 bedecken, und Tabellen mitgeteilt, die eine bequeme Auswertung der Colorimeterablesungen in Säurestufen ermöglichen.

Als Übelstand wurde dabei noch empfunden, daß bei dem zweiwertigen Charakter der unentbehrlich erscheinenden Indicatoren Methylrot und Phenolphthalein Sondertabellen benutzt werden mußten, während die übrigen, einwertigen Indicatoren allerdings die Benutzung einer gemeinsamen Tabelle gestattet hätten, mittels deren man auf Grund der Beziehung

$$\Delta p_H = p_H - p_{H/2} = \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

aus der mit dem Verhältnis $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$ in engstem Zusammenhange stehenden Colorimeterablesung und der Halbwertstufe des benutzten Indicators die gesuchte Säurestufe

$$p_H = p_{H/2} + \Delta p_H$$

findet. Das geschieht durch einfache Addition zweier Werte, von denen der eine (Δp_H) als Funktion des Umschlagsgrades α (und damit der Colorimeterablesung) in der erwähnten gemeinsamen Tabelle zu finden ist, während der andere ($p_{H/2}$) für jeden Indicator besonders gegeben sein muß.

Die z. T. ungünstigen Farbverhältnisse der früher empfohlenen (teilweise auch einfarbigen) Indicatoren hatten wir durch zweckmäßig ausgewählte Zusatzfärbungen den Bedürfnissen der optischen Bathmometrie angepaßt.

Seit jener Zeit nun sind auf dem Gebiete der Colorimetrie wesentliche Fortschritte erzielt worden²⁾, die eine Verbesserung und Vereinfachung der damaligen Methodik gestatten. Die Entwicklung der Absolutcolorimetrie hat ein bequemes Verfahren der Messung in praktisch monochromatischem Licht gebracht, und auf dieser Grundlage ist die Methode der „spektralen Mischfarbencolorimetrie“³⁾ ausgebildet worden, die sich bei der Untersuchung von Indicatoren umschlägen ausgezeichnet bewährt hat⁴⁾.

Es liegt daher nichts näher als die Verwertung dieser Fortschritte für die Zwecke der optischen Bathmometrie, und in der Tat ließ sich auf diese Weise eine Ausdehnung des Meßbereiches (dank der Erhöhung der Meßgenauigkeit bei monochromatischer Beleuchtung) für einzelne Indica-

toren und damit die Ausschaltung der oben erwähnten mehrwertigen Indicatoren ermöglichen.

Das Ergebnis ist nunmehr ein fast ideal einfacher Zustand: man kommt für alle Indicatoren mit einer einzigen Auswertungstabelle (zur Umrechnung von Colorimeterablesungen in Δp_H) aus und braucht daneben nur noch

Tabelle 1. Auswertungstabelle

zur Umrechnung von Colorimeterablesungen (mm der unteren Grenzlösung bei 50 mm Gesamtschichthöhe) in Δp_H .

Millimeter	Zehntelmillimeter				
	0	2	4	6	8
	Werte von Δp_H				
4	−1,06	−1,04	−1,02	−0,99	−0,97
5	−0,95	−0,94	−0,92	−0,90	−0,88
6	−0,87	−0,85	−0,83	−0,82	−0,80
7	−0,79	−0,77	−0,76	−0,75	−0,73
8	−0,72	−0,71	−0,69	−0,68	−0,67
9	−0,66	−0,65	−0,64	−0,62	−0,61
10	−0,60	−0,59	−0,58	−0,57	−0,56
11	−0,55	−0,54	−0,53	−0,52	−0,51
12	−0,50	−0,49	−0,48	−0,47	−0,46
13	−0,45	−0,45	−0,44	−0,43	−0,42
14	−0,41	−0,40	−0,39	−0,39	−0,38
15	−0,37	−0,36	−0,35	−0,34	−0,34
16	−0,33	−0,32	−0,31	−0,30	−0,30
17	−0,29	−0,28	−0,27	−0,27	−0,26
18	−0,25	−0,24	−0,24	−0,23	−0,22
19	−0,21	−0,21	−0,20	−0,19	−0,18
20	−0,18	−0,17	−0,16	−0,16	−0,15
21	−0,14	−0,13	−0,13	−0,12	−0,11
22	−0,11	−0,10	−0,09	−0,09	−0,08
23	−0,07	−0,06	−0,06	−0,05	−0,04
24	−0,04	−0,03	−0,02	−0,02	−0,01
25	0,00	+0,01	+0,02	+0,02	+0,03
26	+0,04	+0,04	+0,05	+0,06	+0,06
27	+0,07	+0,08	+0,09	+0,09	+0,10
28	+0,11	+0,11	+0,12	+0,13	+0,13
29	+0,14	+0,15	+0,16	+0,16	+0,17
30	+0,18	+0,18	+0,19	+0,20	+0,21
31	+0,21	+0,22	+0,23	+0,24	+0,24
32	+0,25	+0,26	+0,27	+0,27	+0,28
33	+0,29	+0,30	+0,30	+0,31	+0,32
34	+0,33	+0,34	+0,34	+0,35	+0,36
35	+0,37	+0,38	+0,39	+0,39	+0,40
36	+0,41	+0,42	+0,43	+0,44	+0,45
37	+0,45	+0,46	+0,47	+0,48	+0,49
38	+0,50	+0,51	+0,52	+0,53	+0,54
39	+0,55	+0,56	+0,57	+0,58	+0,59
40	+0,60	+0,61	+0,62	+0,64	+0,65
41	+0,66	+0,67	+0,68	+0,69	+0,71
42	+0,72	+0,73	+0,75	+0,76	+0,77
43	+0,79	+0,80	+0,82	+0,83	+0,85
44	+0,87	+0,88	+0,90	+0,92	+0,94
45	+0,95	+0,97	+0,99	+1,02	+1,04

¹⁾ Marburger Sitzungsber. 66, 37 [1931]; s. a. Gebrauchsanweisung für das Universalcolorimeter von E. Leitz.

²⁾ I. c. S. 45 und Z. anorg. allg. Chem. 135, 1 [1924].

³⁾ Vgl. A. Thiel, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1015 [1935].

⁴⁾ A. Thiel u. D. Greig, Z. physik. Chem. Abt. A 169, 197 [1934].

⁵⁾ Dieselben, ebenda 172, 245 [1935].

Tabelle 2. Indicatorentabelle.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr.	Indicator	¹⁾ λ_{\max} (m μ)	PH ^{1/2}	Grenzlösung		Kon- zentration ²⁾ der Stamm- lösung (mg/100 cm ³)	Meßbereich		Spek- tral- filter (SF)	Indicator- Konzentration (cm ³ Stamm- lösung auf 50 cm ³ Versuchs- u. Ver- gleichslösung)
				obere	untere		mm ³⁾	PH		
1	Thymolblau (2. Umschlag)	$\frac{543}{437}$	1,52	2,50 ÷ 2,60 n-HCl	Stufe 4,0 ⁴⁾	72	5,0...45,0	0,57...2,47	7	1,0
2	Methylorange	$\frac{506}{463}$	3,40	etwa n_{10} -HCl (m/8-Oxalsäure)	etwa n_{10} -Na ₂ CO ₃	24	5,0...25,0 25,0...45,0	2,45...3,40 3,40...4,35	6 5	1,0
3	Bromkresolgrün	$\frac{442}{611}$	4,67	etwa n_{10} -HCl (m/8-Oxalsäure)	etwa n_{10} -Na ₂ CO ₃	66	5,0...25,0 25,0...45,0	3,72...4,67 4,67...5,62	9 8	1,0
4	Bromkresol- purpur	$\frac{430}{583}$	6,12	etwa n_{10} -HCl (m/8-Oxalsäure)	etwa n_{10} -Na ₂ CO ₃	40	5,0...30,0 30,0...45,0	5,17...6,30 6,30...7,07	8 7	1,0
5	Brom- thymolblau	$\frac{436}{616}$	7,07	Stufe 4,0 ⁴⁾	etwa n_{10} -Na ₂ CO ₃	75	5,0...20,0 20,0...40,0 40,0...45,0	6,12...6,89 6,89...7,67 7,67...8,02	9 8 7	1,0
6	Thymolblau (1. Umschlag)	$\frac{437}{590}$	8,89	Stufe 4,0 ⁴⁾	etwa n_{10} -Na ₂ CO ₃	72	5,0...25,0 25,0...45,0	7,94...8,89 8,89...9,84	9 8	0,75
7	β -Naphthol- violett ⁵⁾	$\frac{500}{532}$	$\frac{10,67}{\text{(für } \mu = 0,1 \text{)}}^6)$	Stufe 4,0 ⁴⁾	etwa n_{10} -NaOH	100	5,0...40,0	9,72...11,27	8	1,0
8	Tropäolin 0	$\frac{UV}{512}$	$\frac{12,11}{\text{(für } \mu = 0,1 \text{)}}^6)$	n_{10} -Borax	1,00 ÷ 1,10 n-NaOH	35	5,0...45,0	11,16...13,06	5	1,0

¹⁾ Die obere der beiden Zahlen gibt das Extinktionsmaximum der oberen Grenzkurve, die untere dasjenige der unteren Grenzkurve an; UV bedeutet: liegt im Ultraviolett.
²⁾ Die jeweils für 100 cm³ Stammlösung erforderliche Indicatormenge ist in Form von Pastillen von 0,25 g Gewicht (den Indicator mit einer indifferenten Substanz verrieben enthaltend) bei der Firma *E. Leitz* in Wetzlar erhältlich; sie ist in Röhrchen zu je 5 Pastillen verpackt. Sämtliche Pastillen lösen sich leicht in heißem Wasser.

³⁾ mm unterer Grenzlösung bei 50 mm Gesamtschichthöhe.

⁴⁾ Um diese Pufferlösung vor Verunreinigung durch Pilzwachstum zu schützen, fügt man einige Körnchen Thymol hinzu.

⁵⁾ Neuer Indicator, bei *Merck* erhältlich (siehe Seite 802).

⁶⁾ s. S. 802.

eine „Indicatorentabelle“, in der man die Halbwertstufen (PH^{1/2}) und sonstige spezielle Angaben über methodische Einzelheiten (wie die zweckmäßigsten Spektralfilter, Indicatorkonzentrationen, Art der Grenzlösungen⁶⁾) findet. Wir geben im folgenden in den Tabellen 1 (Auswertungstabelle) und 2 (Indicatorentabelle) die Resultate der Neubearbeitung, die sich u. a. auf eine Überprüfung der Halbwertstufen⁷⁾ und der empfehlenswerten Verwendungsweite der Umschlagsgebiete, der zweckmäßigsten Indicatorkonzentrationen und der brauchbarsten Spektralbereiche erstreckte. Die Indicatorentabelle enthält einige früher nicht aufgeführte Stoffe, durchweg aber streng einwertige Indicatoren⁸⁾. In der Tabelle 3 findet sich eine Zusammenstellung der jetzt gültigen optischen Schwerpunkte unserer Spektralfilter.

Ein Vorzug der spektralen Mischfarbencolorimetrie ist, daß hier — im Gegensatz zur Absolutcolorimetrie — Farbtonverschiedenheiten in den beiden Gesichtsfeldhälften niemals auftreten können, weil ja auf beiden Seiten identische Absorptionskurven vorliegen; die nicht ideale Monochromasie der Spektralfilter spielt also hier keine Rolle. Ebenso ist es natürlich ohne jede Bedeutung, wenn einmal Filter von etwas abweichendem Schwerpunkt (siehe die Anmerkungen zur Tabelle 3) benutzt werden. Die für jeden

Tabelle 3. Filtertabelle.

Spektralfilter (SF):	1	2	3	4	5	6
Opt. Schwerpunkt (m μ):	430 ¹⁾	450	462 ²⁾	493 ³⁾	509	531	
Spektralfilter (SF):	7	8	9	10	11	
Opt. Schwerpunkt (m μ):	551	569	600	617	662 ⁴⁾		

¹⁾ Bei Filtern älterer Fertigung 435. ²⁾ Daneben auch 463. ³⁾ Daneben auch 492 u. 494.
⁴⁾ Als Ersatz für das frühere Filter SF 11, das einen zu breiten Durchlaßbereich besaß. Das neue Filter SF 11 besteht aus einer roten Farbfolie, die in Verbindung mit einem das langwelligere Rot absorbierenden Zusatzfilter (Okularskivette mit Kupfersulfatlösung — 10% ig an CuSO₄ · 5 H₂O) benutzt wird. Eine als Zusatzfilter ebenso geeignete Farbfolie ist leider nicht bekannt.

einzelnen Indicator vorgeschriebenen Spektralfilter entsprechen den günstigsten Beobachtungsverhältnissen, und diese werden durch die vorkommenden Schwerpunktsverschiedenheiten nicht merklich verändert.

Zur Ausführung der spektralen Mischfarbencolorimetrie dient ein Mischfarbencolorimeter, das man durch Ausrüstung mit Beleuchtungsansatz und Filterscheibe für die Zwecke der Sonderaufgabe anpaßt und damit zugleich für die Absolutcolorimetrie geeignet macht (Universalcolorimeter mit Absoluteinrichtung von *E. Leitz*).

Es ist vielleicht nicht überflüssig, auf folgendes hinzuweisen. Bemerkt man bei der Messung mit einem der angegebenen Spektralfilter, daß man aus dem günstigsten Meßbereiche herauskommt, und will man nun das günstigere Filter anwenden, so muß man sich natürlich davon überzeugen (falls das nicht von Anfang an geschehen und nach längerem „Einbrennen“ der Beleuchtungslampe nachgeprüft ist), daß die Beleuchtung auch für das neue Filter genau einjustiert ist, d. h. daß bei der Schichthöhe Null auf beiden Seiten die Gesichtsfeldhälften gleiche Helligkeit zeigen.

⁶⁾ Die Zusatzfärbungen fallen natürlich vollkommen weg.

⁷⁾ Auf der Grundlage der Säurestufen nach *Sørensen* festgelegt.

⁸⁾ An Stelle des an sich einwandfreien Tropäolin 00 wird jetzt das Thymolblau in seinem 2. Umschlage benutzt. Dadurch verringert sich die Zahl der erforderlichen Indicatoren.

Bei niedrigen Umschlagsgraden (bis etwa 20 mm unterer Grenzlösung) ist das Gesichtsfeld bei voller Belastung der Lichtquelle in manchen Fällen zu hell. Man dämpft dann die Beleuchtung durch Herabsetzung der Heizstromstärke oder verwendet (wenn man nicht Graulösung vorschalten will) Einlegeplättchen aus Grauglas oder aus mattiertem Glas zur beiderseitigen Lichtschwächung. Im ersteren Falle muß auf ungestörtes Vorhandensein der ursprünglichen Lampenjustierung geprüft werden.

Beispiel für die Benutzung der Tabellen 1 und 2: Bei Verwendung von Bromkresolgrün als Indicator findet man mit SF 9 identische Helligkeit hinter Versuchslösung und Vergleichssystem, wenn letzteres aus 14,5 mm unterer (und somit 35,5 mm oberer) Grenzlösung besteht. Nach der Tabelle 1 ist demnach $\Delta p_H = -0,39$, d. h. man muß den Wert 0,39 von der Halbwertstufe des Indicators (nach Tabelle 2 ist $p_{H/2} = 4,67$) abziehen, um die Säurestufe der Versuchslösung zu finden. Letztere ist also

$$p_H = 4,67 - 0,39 = 4,28^9).$$

Zu beachten ist, daß die in Tabelle 2 aufgeführten Halbwertstufen elektrolytempfindlich sind. Sie gelten (soweit nichts anderes vermerkt ist) für Ionenstärken¹⁰⁾ von $\mu = 0,10$ bis 0,15, wie sie den üblichen Pufferlösungen entsprechen. Bei abnorm schwach gepufferten Lösungen und bei Gegenwart größerer Elektrolytkonzentrationen müssen Korrekturen eingeführt werden, deren Betrag noch nicht allgemein mit genügender Sicherheit bekannt ist, zumal da auch die Art der Elektrolyte einen Einfluß ausübt¹¹⁾. Für die meisten praktischen Zwecke wird man aber mit den Angaben der Tabelle 2 auskommen.

Bei manchen Untersuchungen besonderer Art, wie z. B. bei der Bathmometrie des Meerwassers, das neben sehr geringen Mengen von Puffersubstanzen beträchtliche Mengen von Neutralsalz (vorwiegend Chlornatrium) enthält, können durch Nichtbeachtung der „Salzfehler“ der Indicatoren merklich falsche Resultate entstehen. Wir verfügen für den in Rede stehenden Sonderfall über genaue Messungsergebnisse, die gleichfalls nach dem Verfahren der spektralen Mischfarbencolorimetrie gewonnen worden sind. Es handelt sich hier praktisch um das Stufengebiet von 7,0 bis etwa 8,5, das nach unserer Tabelle 2 durch die Indicatoren Bromthymolblau und Thymolblau überdeckt wird. Für die Praxis ist es bisweilen lästig, je nach der Lage der Stufe den Indicator wechseln zu müssen, und so ist für diesen Fall als Sonderindicator das **Phenolrot** erprobt worden¹²⁾. Als Spektralfilter dienen hier SF 7 und SF 6, ersteres für Colorimeterwerte bis zu 25 mm (unterer Grenzlösung), letzteres bei höheren Werten. Als Stammlösung benutzt man eine solche von 20 mg Indicator, in 5 cm³ Alkohol + 1 cm³ n_{10} -NaOH gelöst und mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt. Je 50 cm³ der Versuchs- und Vergleichslösungen werden mit 1 cm³ Stammlösung angefärbt. Untere Grenzlösung ist n_{50} -Natronlauge, obere Wasser, mit 1 Tropfen Eisessig (auf 100 cm³) versetzt. Bei der Untersuchung salzhaltiger Lösungen müssen für genaue Messungen auch Grenzlösungen mit dem gleichen Salzgehalt verwendet werden¹³⁾.

Phenolrot besitzt in Pufferlösungen der üblichen Konzentration (Ionenstärke etwa 0,15) die Halbwertstufe 7,74, in schwach gepufferter Lösung ($1/10$ der üblichen Ionenstärke) 7,94 und in praktisch elektrolytfreier Lösung (durch Extrapolation berechnet) 8,01.

⁹⁾ Wenn man die abgelesenen Millimeterwerte verdoppelt, kann man auch die in *Küster-Thiel*, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker (41.—45. Aufl., 1935) enthaltene Tafel 19, S. 112/113, benutzen. Unsere Tabelle 1 gilt eben speziell für 50 mm Gesamtschichthöhe.

¹⁰⁾ Siehe *Küster-Thiel*, Log. Rechentafeln, S. 105.

¹¹⁾ Vgl. *I. M. Kolthoff*, Säure-Basen-Indicatoren, 4. Aufl., S. 344 ff.

¹²⁾ Diese Messungen sind von Dr. *D. Greig* durchgeführt worden.

¹³⁾ Beim Alkalisieren von Meerwasser muß das ausfallende $Mg(OH)_2$ natürlich abfiltriert werden.

Bei Meerwasser (und Brackwasser) ist von dem Werte 7,94 für den vorhandenen Kochsalzgehalt eine Korrektur abzuziehen, deren Betrag sich aus Tabelle 4 ergibt.

Tabelle 4.

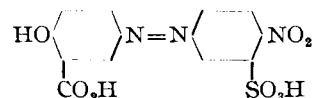
Salzkorrekturen für die Halbwertstufe des Phenolrot in schwach gepufferten Lösungen.

% NaCl:.....	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,25	1,50	
Korr.:	0,09	0,16	0,20	0,23	0,26	0,28	0,29	
% NaCl:.....	1,75	2,00	2,25	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50
Korr.:	0,30	0,31	0,32	0,33	0,34	0,36	0,37	0,38

Man erkennt deutlich, daß die Gegenwart des Kochsalzes bei ansteigender Konzentration zunächst einen sehr starken, weiterhin allmählich abnehmenden Einfluß ausübt, der aber unter keinen Umständen vernachlässigt werden darf, wenn man nicht grobe Meßfehler begehen will.

Erfahrungen mit einigen Indicatoren.

Das auch von uns früher benutzte Alizarin gelb R ist als bathmometrischer Indicator nicht genügend zuverlässig. Man ersetzt es zweckmäßig allgemein durch **Alizarin gelb RS**, die Monosulfosäure des Alizarin gelb R. Diese wird aus der nach *E. Eger*¹⁴⁾ hergestellten 4-Nitroanilin-sulfonsäure-(3) durch Diazotieren und Kuppeln mit Salicylsäure gewonnen und entspricht der Konstitutionsformel



Sie besitzt vor dem relativ schwerlöslichen Alizarin gelb R den Vorzug, in Wasser leicht löslich zu sein. Damit hängt wohl zusammen, daß Alizarin gelb RS für genauere bathmometrische Messungen geeignet ist, während man Alizarin gelb R dafür nicht empfehlen kann. Letzteres zeigt Andeutungen eines Verhaltens, das auf einen halbkolloiden Zustand hinweist. Man findet solche Mängel (soweit sie sich nicht schon durch das *Tyndall*-Phänomen verraten) am besten, wenn man nach dem Verfahren der spektralen Mischfarbencolorimetrie den Indicatorumschlag in verschiedenen Spektralgebieten untersucht. Findet man bei Verwendung verschiedener Spektralfilter merklich verschiedene Umschlagsgrade, so ist ein solcher Indicator als verdächtig anzusehen. Alizarin gelb R zeigte im kurzwelligen Gebiete (Filter 1 bis 4) stets wesentlich andere Umschlagsgrade als bei längeren Wellen. Auch zeitliche Veränderungen, Trübungen und Ausflockungen wurden in den höheren Stufen des Umschlagsgebietes beobachtet, und zwar am deutlichsten bei den reinsten Präparaten. Wir empfehlen daher, diesen Stoff als bathmometrischen Indicator gänzlich aufzugeben und durch Alizarin gelb RS¹⁵⁾ zu ersetzen¹⁶⁾, wenn man etwa die gleiche Halbwertstufe braucht.

Versuche, durch Einführung einer Sulfogruppe in den Salicylsäurering des Alizarin gelb R oder durch Sulfurierung beider Ringe geeignetere Indicatoren zu gewinnen, deren Halbwertstufe tiefer liegt als die der Stammsubstanz ($p_{H/2} > 11$), schlugen fehl: im ersteren Falle entstand ein zu schwer lösliches, im zweiten ein allzu leicht lösliches (und daher schlecht isolierbares) Produkt, ohne die gewünschte Verschiebung der Halbwertstufe.

¹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2579 [1888].

¹⁵⁾ Bei *Merck* erhältlich (als primäres Natriumsalz-Monohydrat).

¹⁶⁾ Die Abhängigkeit der Halbwertstufe von der Ionenstärke (μ) läßt sich beim Alizarin gelb RS zwischen $\mu = 0,05$ und $\mu = 1,5$ (Zusatz von KCl) mit großer Annäherung durch die Gleichung ausdrücken:

$$p_{H/2} = 10,43 - 0,47 \lg \mu.$$

Für $\mu = 0,10$ ergibt sich so $p_{H/2} = 10,43 - 0,47 \cdot (-1) = 10,90$; für $\mu = 0,15$ demnach $p_{H/2} = 10,81$ bis 10,82.

Die dem Alizarin gelb R entsprechende carboxylfreie Verbindung erwies sich ebenfalls als zu schwerlöslich, während die zugehörige Sulfosäure (dem Alizarin gelb RS entsprechend) ein brauchbarer Indicator ist, der aber wegen seiner ganz abseits (bei 7,80) liegenden Halbwertstufe als Ersatz für Alizarin gelb R nicht in Frage kommt. Die Indicatoreigenschaften der Alizarin gelb-Farbstoffe hängen augenscheinlich mit der außerordentlichen Schwäche der zu einer Carboxylgruppe orthoständigen Hydroxylgruppe zusammen.

Alizarin gelb GG. Dieses Isomere des Alizarin gelb R (seine Nitrogruppe ist metaständig zur Azogruppe) ist ein an sich durchaus brauchbarer Indicator. Nur läßt er sich nach dem Verfahren der spektralen Mischfarbencolorimetrie lediglich im Spektralbereich der Filter 1 bis 3 verwenden und ist deshalb etwas unbequem. Seine Halbwertstufe wurde zu 11,07 bestimmt.

Als unbrauchbar für quantitative Messungen wurden befunden **Neutralrot**¹⁷⁾, **alazarinsulfosaures Natrium**¹⁸⁾, **Nitramin**¹⁹⁾ und **Azoviolett**²⁰⁾, und zwar teils wegen halbkolloiden Verhaltens und spektraler Inkonzanz der Umschlagsgrade, teils wegen zeitlicher Veränderlichkeit. Azoviolett zeigt noch die kleinsten spektralen Unregelmäßigkeiten und läßt bei den Spektralfiltern über 5 als Halbwertstufe 11,8 (mit einer Unsicherheit von $\pm 0,05$) messen.

Der Elektrolytfehler von **Tropäolin 0** wurde aus besonderem Anlaß genauer untersucht. Die Messungen wurden teils in den von *Kolthoff* (l. c., S. 258) angegebenen Phosphat-Puffermischungen mit und ohne Zusatz von Kaliumchlorid (zur Variation der Ionenstärke) ausgeführt, teils in Carbonatpuffern nach *S. J. Kiehl* und *R. D. Loucks*²¹⁾ ohne Fremdelektrolyte. Es zeigte sich in den beiden Reihen eine merklich verschiedene Art der Abhängigkeit der Halbwertstufe von der Ionenstärke: im ersteren Falle gelangt man zu der Beziehung

$$p_{H^{1/2}} = 11,90 - 0,22 \lg \mu,$$

im letzteren zu

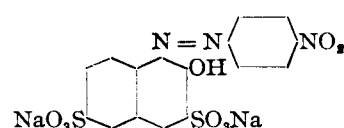
$$p_{H^{1/2}} = 11,83 - 0,27 \lg \mu.$$

Das ergibt für $\mu = 0,1$ die Werte 12,12 und 12,10. In der Tabelle 2 ist der Mittelwert 12,11 aufgeführt worden. Das Tropäolin 0 ist also ein anschauliches Beispiel dafür, daß außer dem Zahlenwerte der Ionenstärke auch die Art der anwesenden Ionen von Einfluß auf die Halbwertstufe von Indicatoren sein kann.

In Tabelle 2 haben wir unter Nr. 7 einen neuen Indicator aufgeführt, das β -Naphthol violett²²⁾. Wir haben diesen Stoff an die Stelle des ursprünglich in Aussicht ge-

nommenen Alizarin gelb RS gesetzt, weil sein Umschlagsgebiet für unsere Zwecke günstiger liegt, so daß der Anschluß einerseits an das Thymolblau und andererseits an das Tropäolin 0 besser ist. Bei der Prüfung auf Umschlagskonstanz in verschiedenen Spektralgebieten zeigt sich im Kurzwelligen eine Anomalie, die vielleicht auf den Beginn eines durch stärker saure Reaktion hervorgerufenen zweiten Umschlages hinweist²³⁾. Für die Praxis ist das unbedenklich, weil man sehr gut mit dem Filter SF 8 auskommt, bei dem man von dieser Anomalie nichts merkt.

β -Naphthol violett ist das Dinatriumsalz der 2-Naphthol-1-azo-p-nitrobenzol-3,6-disulfosäure, also die Verbindung



Es wird durch Kuppeln von diazotiertem p-Nitranilin mit „R-Salz“ gewonnen und läßt sich leicht reinigen.

Der Umschlag ist sehr auffallend, von Orangegelb nach Violett. Die Abhängigkeit der Halbwertstufe von der Ionenstärke (als Maß des Salzfehlers) ergibt sich aus der Gleichung

$$p_{H^{1/2}} = 10,25 - 0,42 \lg \mu.$$

Wir empfehlen den neuen Indicator für den allgemeinen Gebrauch.

Zum Schlusse sei noch auf einen Umstand aufmerksam gemacht, dessen Vernachlässigung gröbere Meßfehler verursachen kann: die Halbwertstufe der Indicatoren ist im allgemeinen merklich temperaturabhängig. Die in Tabelle 2 aufgeführten Werte gelten für 20°. Man suche also bei genaueren Messungen diese Versuchstemperatur innezuhalten. Insbesondere ist zu beachten, daß die Versuchsflüssigkeiten im Colorimeter bei vollbelasteter Beleuchtungslampe allmählich bis gegen 30° warm werden (bei normaler Zimmertemperatur im Arbeitsraum). Diese Erwärmung kann merkliche Meßfehler in der Säurestufe bedingen (ganz abgesehen davon, daß die Säurestufe der Versuchsflüssigkeit an sich eine deutliche Temperaturempfindlichkeit zeigen kann).

Es wird daher empfohlen, die endgültigen Messungen mit auf 20° temperierten Versuchslösungen sogleich nach deren Einbringen ins Colorimeter vorzunehmen, nachdem alle vorbereitenden Operationen zuvor erledigt sind. Bei den Grenzlösungen ist eine Erwärmung in dem hier vorkommenden Umfange unbedenklich. [A. 116.]

²²⁾ Gelegentlich anderer Arbeiten im hiesigen Institut zuerst von Dr. R. Diehl hergestellt und als Indicator erkannt.

²³⁾ Es scheint, daß dieses Phänomen irgendwie mit dem Vorhandensein der Nitrogruppe zusammenhängt; irgendwelche Hinweise auf Dispersitätsanomalien sind nicht erkennbar.

¹⁷⁾ I. M. Kolthoff, Säure-Basen-Indicatoren (4. Aufl.), S. 167; siehe jedoch auch S. 281.

¹⁸⁾ Ebenda, S. 164. ¹⁹⁾ Ebenda, S. 160. ²⁰⁾ Ebenda, S. 154.

²¹⁾ Trans. Electrochem. Soc. 57, 90 [1935].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Reichsarbeitsgemeinschaft

Landwirtschaftliche Chemie, Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft und Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten.

Gemeinsame Tagung in Würzburg, 16.—21. Sept. 1935, veranstaltet vom Forschungsdienst, Reichsarbeitsgemeinschaft der Landwirtschaftswissenschaft.

In der Eröffnungssitzung wurden zwei Vorträge gehalten: Prof. Dr. K. Meyer, Berlin, sprach „Zur Problemlage und naturwissenschaftlichen Grundlegung unserer Landwirtschaftswissenschaft“ und Prof. Dr. Dr. h. c. F. Lehmann, Göttingen, über „Ziel und Weg der praktischen Fütterungslehre heute.“

Tierernährung und Fütterung

Tagungsleiter: Prof. Dr. Bünger, Kiel

Prof. Dr. med. W. Jansen, Berlin: „Der Weg zur bodenständigen menschlichen und tierischen Ernährung.“

Vortr. betont die Notwendigkeit einer engen Zusammenarbeit zwischen dem Bauernstand und den Beratern der Volksgesundheit. Jede einzelgängerische Propaganda der Medizin in Ernährungsfragen kann erheblich in das deutsche Wirtschaftsleben eingreifen und den Nährstand in Zwangslagen bringen. Es steht daher der Medizin nicht frei, Erkenntnisse zu propagieren, die nicht von der deutschen Bauernschaft voll befriedigt werden können.

Prof. Dr. Mangold, Berlin: „Die Verdaulichkeit der Futtermittel in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Einflüssen.“

Auf Grund der Tierversuche des Instituts für Tierernährungslehre wurden die verschiedenen die Verdaulichkeit beeinflussenden Faktoren besprochen. Diese liegen teils in bio-