

Analytische Studien.

Von E. A. KOCSIS und R. HORVÁI.

1. *Umbelliferonessigsäures-Natrium als Fluoreszenzindikator.*

Die wässrige Lösung des Umbelliferonessigsäuren-Natriums fluoresziert schon bei Tageslicht in hellblauer Farbe. Im filtrierten ultravioletten Licht zeigt die wässrige Lösung eine lebhaft hellblaue Farbe, die auf Einwirkung von Lauge leuchtend wird und auf Zusatz von Säure erlischt. Auf Grund dieser Eigenschaft haben wir ihre Anwendbarkeit als Indikator geprüft.

Benutzt wurde das Praeparat der Firma Heyl et Co. Chem.-Fabrik, Abt. Bln. Oberschöneweide; von einer 0,2%-igen wässrigen Lösung wurden zu jeder Titration 5—6 Tropfen genommen. Die Titrationsen nahmen wir in nicht fluoreszierenden Glassgefäßen vor und beobachteten die Oberfläche der Lösung im verdunkelten Zimmer im Lichte einer Haitinger-Reichert'schen U. V.-Bogenlampe (1). Die zu messenden, sowie die als Massflüssigkeiten dienenden Laugen bzw. Säuren wurden nach den bekannten Methoden kontrolliert (2).

Die mit dem Indikator versetzte Säurelösung zeigt unter der Lampe bis zum Äquivalenzpunkt keine Fluoreszenz. In der Nähe des Äquivalenzpunktes nimmt sie eine blaulichgraue, kaum bemerkbare Tönung an, welche im Äquivalenzpunkte plötzlich und sehr scharf in eine leuchtend hellblaue Farbe überschlägt. Unter Zugabe weiterer Lauge tritt keine Veränderung ein.

Die mit dem Indikator versehene Laugenlösung fluoresziert unter der Lampe bis zur Erreichung des Äquivalenzpunktes in hellblauer Farbe, die im Äquivalenzpunkt plötzlich und scharf erlischt, d. h. in eine kaum beobachtbare, etwas blaulichgraue Tönung übergeht. Bei Zugabe weiterer Säure

tritt keine Veränderung ein. Die Versuchsergebnisse zeigt die Tab. 1.

Tabelle 1.

Ansatz 0,1 n-HCl cm ³	Verbrauchte 0,1 n-KOH cm ³	Ansatz 0,1 n-KOH cm ³	Verbrauchte 0,1 n-HCl cm ³
20	25,54	20	15,30
20	25,57	20	15,26
20	25,56	20	15,28
20	25,58	20	15,26
20	25,54	20	15,27

Titriert man in Gegenwart von Phenolphthalein, so entsprechen 20 cm³ 0,1 n-HCl 25,54 cm³ 0,1 n-KOH bzw. 20 cm³ 0,1 n-KOH 15,27 cm³ 0,1 n-HCl.

Die Übereinstimmung der Werte untereinander, sowie in Gegenwart von Phenolphthalein ist also eine gute. Da sich in den mit Hilfe von Phenolphthalein und dem neuen Fluoreszenzindikator bestimmten Titerwerten eine vollkommene Übereinstimmung zeigt, ist es anzunehmen, dass das Umschlaggebiet bei letzterem — ebenso wie beim Phenolphthalein — dem p_H-Intervall 8,0—9,8 entspricht.

Wir haben Messungen auch mit anderen Mineralsäuren vorgenommen. Die dabei erhaltenen Werte entsprechen den mit Phenolphthalein erhaltenen; von ihrer Mitteilung sehen wir wegen Raumersparnis ab.

Das Umbelliferonessigsäure-Natrium ist also als Indikator zur Titration im filtrierten ultravioletten Licht in allen jenen Fällen zu empfehlen, wo die Titration bei Tageslicht in Gegenwart von Phenolphthalein nicht möglich ist. Insbesondere gilt dies für solche farbige Lösungen, in denen der vorhandene gefärbte Stoff die Fluoreszenz des Indikators in keiner Weise beeinflusst.

2. *o*-Phenylendiamin als Indikator.

Die wässrige Lösung des *o*-Phenylendiamins ist von gelber Farbe, die auf Zusatz von Lauge in helles Grüngelb, auf Einwirkung von Säure in orange gelb übergeht. Infolge dieser Eigenschaft haben wir ihre Verwendbarkeit als Indikator untersucht.

Hiezu benützten wir die 0,2% wässrige Lösung des

o-Phenylendiamins der Fa. E. Merck Darmstadt, Artikel No. 7242, wovon wir zu jeder Titration 20—25 Tropfen nahmen.

Bei der Titration von Lauge mit einer Säure in Gegenwart von o-Phenylendiamin fanden wir im Äquivalenzpunkt einen scharfen Übergang in eine Orangefarbe, der genau zu beobachten ist. Dagegen kann man o-Phenylendiamin als Indikator bei der Titration von Säure mit einer Lauge nur im Notfalle benützen, weil der Übergang in ein sehr helles Grünblau erfolgt und infolge des sehr geringen Farbenunterschiedes nur schwer zu beobachten ist. Als zu titrierende Lauge wurde 0,1 n-NaOH-Lösung, als Massflüssigkeit eine 0,1 n-Lösung der verschiedenen Mineralsäuren benutzt, die nach bekannten Methoden kontrolliert wurden (2). Die Versuchsergebnisse zeigt die Tab. 2.

Tabelle 2.

Ansatz 0,1 n-NaOH cm ³	Verbrauchte 0,1 n-HCl cm ³
20	19,90
20	19,92
20	19,90
20	19,91
20	19,92

Titriert man in Gegenwart von Methylorange, so entsprechen 20 cm³ 0,1 n-NaOH 19,92 cm³ 0,1 n-HCl.

Da die Resultate untereinander, wie auch mit denen mit Methylorange erhaltenen gut übereinstimmen, so ist anzunehmen, dass das p_H-Intervall des Umschlaggebietes bei o-Phenylendiamin demjenigen vom Methylorange ähnlich ist und etwa 3,1—4,4 beträgt. Wir erhielten mit anderen Mineralsäuren die gleichen Resultate, von ihrer Mittelilung sehen wir wegen Raumersparnis ab. o-Phenylendiamin ist demnach als Indikator für Laugemessungen im Gebiete der Methylorange brauchbar, die Titration ist aber infolge der hellen Farbe des o-Phenylendiamins vorteilhafter bei Tageslicht vorzunehmen.

Wir haben auch die kleinen grünen bzw. nadelförmigen rotbraunen Kristalle der Kupferverbindungen des o-Phenylendiamins untersucht. Die rotbraune Verbindung verhält sich in 0,2% alkoholischer Lösung genau gleich, wie die wässrige Lösung des o-Phenylendiamins, während die grünfarbige Verbindung als Indikator nicht brauchbar ist.

Literatur.

1. a) M. Haitinger, *Pharm. Monatsh.* 12. (1931) 80., *Mikrochemie* 9. (1931) 430., *Min. u. Petrograph. Mitt.* 45. (1934) 463. b) E. A. Kocsis u. Z. v. Sz. Nagy, *Z. anal. Chem.* 108. (1937) 317.

2. F. P. Treadwell, *Kurzes Lehrb. d. anal. Chem.* Bd. II. 1923. S. 473 u. 477. Franz Deuticke, Leipzig u. Wien.

Institut für allgemeine und anorganische chemie der K. Ung. Franz-Josef
Universität in Szeged.

Direktor: Prof. Dr. Á. v. KISS.

Zur photographischen Aufnahme der Extinktionskurven von Lösungen zwischen 600 und 1000 $m\mu$.

Von I. HEGEDÜS.

Mit dem Zeißschen Gitterspektograph haben Dieterle und Rieser (1) unter Anwendung von Agfafiltern No. 62 und 82 die Extinktionskurven bis 1000 $m\mu$ aufgenommen. Über die Resultate meiner diesbetreffenden Arbeiten möchte ich in den folgenden berichten.

Bei Gitterspektren haben die Strahlen von der Wellenlänge (λ) ihr Maximum, wenn

$$d \cdot \sin \alpha = k \lambda \quad 1.$$

ist. Hier bedeuten (d) die Gitterkonstante, (α) den Beugungswinkel, (k) die Ordnungszahl des Spektrums. Die Spektren von erster und zweiter Ordnung kommen zur Deckung, wenn

$$\lambda_1 = 2\lambda_2 \quad 2.$$

ist. Soll die Extinktionskurve bis 1000 $m\mu$ aufgenommen werden, so muß der benützte Filter die Strahlen $< 500 m\mu$ vollständig absorbieren. Diesen Anforderungen entspricht z. B. der Agfilter No. 42 (2) und eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff (3). Die gleichen Resultate habe ich mit einer 2 cm dicken, gesättigten Methylorange Lösung in 0,1 mol NaOH