Aus dem pharmazeutisch-chemischen Universitäts-Institut
Königsberg.

Zur Kenntnis des Methylrots.

Von F. Lehmann und G. Wolff.

(Eingegangen den 20. I. 1917.)

Das Arzneibuch enthält vier Indikatoren zur Titration von Säuren und Basen, nämlich Phenolphthalein, Dimethylaminoazobenzol, Jodeosin und Hämatoxylin. Phenolphthalein ist der Idealindikator für Säuren jeden Stärkegrades. Dimethylaminoazobenzol dient u. a. für schwache Basen vom Stärkegrad des Ammoniaks, Jodeosin für die noch schwächeren Pflanzenbasen, und für die Chinaalkaloide im besonderen das Hämatoxylin.

Das Bestreben nach einem Basenindikator ähnlichen Anwendungsumfanges, wie der des Phenolphthaleins für Säuren führte Prof. E. Rupp zur Synthese des Methylrots¹⁾ (p-Dimethylaminoazobenzol-o-carbonsäure). Dessen gute indikatorische Eignung für Basen jeder Stärke bis hinab zu den Pflanzenbasen einschließlich der Chinaalkaloide wurde durch eine Reihe von Autoren bestätigt und erweitert.²⁾

Das Methylrot vermag also in der Basentitration die Indikatoren Dimethylaminoazobenzol, das damit übereinstimmende Methylorange ferner das Jodeosin und Hämatoxylin weitgehend zu ersetzen. Dagegen fehlen noch Vergleichsversuche zwischen Methylrot und Dimethylaminoazobenzol in Anwendung auf die Titration von Salzen starker Basen mit schwachen Säuren, wie Karbonate, Borate, Sulfite, Sulfide und Cyanide. Die acidimetrische Titrierbarkeit solcher mittels Dimethylaminoazobenzol und Methylorange ist praktisch wertvoll. Sie ist verursacht durch die geringe Wasserstoffion-Empfindlichkeit betreffender Indikatoren.

Nach von Nernst³⁾ angestellten physikalisch-chemischen Versuchen mit der Wasserstoffelektrode ist Methylrot nicht allein alkaliempfindlicher, sondern auch säureempfindlicher wie Dimethylaminoazobenzol oder Methylorange. Man kann daraus praktisch

¹⁾ Berl. Ber. 41, 3905.

²⁾ Betr. Literatur vgl. Rupp, dieses Archiv 253, 367.

³⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. 10, 204 u. 208.

folgern, daß Methylrot auch in der Säuretitration umfassender verwendbar sein wird wie Dimethylaminoazobenzol und Methylorange, daß es diese jedoch vermutlich nicht in vollem Umfange zu ersetzen vermag bei der Titration von Salzen oben genannten Typs.

Entsprechende Versuchsreihen haben wir auf Veranlassung von Herrn Prof. Rupp angestellt und auch auf solche Präparate ausgedehnt, welche nach dem Arzneibuch oder „Ergänzungsbuch“ mit Anwendung von Dimethylaminoazobenzol¹⁾ titriert werden. Zwecks verschärfter Prüfung und zur Erkennung der feineren Umschlagsunterschiede wurden die Titrationsen mit dezinormalen Lösungen ausgeführt. An Indikatormengen wurden 2—3 Tropfen Methylrot 1 = 1000 bzw. 2—3 Tropfen Dimethylaminoazobenzol 1 = 1000 angewendet. Die Lösungskonzentration des Arzneibuches 1 = 200 ist für Zehntel-Normallösungen zu hoch²⁾.

Karbonate.

Soda, 4 g zum Liter gelöst, 50 ccm mit $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure titriert:

Mit Azobenzol bei 14,4—14,5 ccm gut erkennbarer bräunlicher bis orangefarbener Erstumschlag auf „zwiebelrot“. Mit Methylrot nach Verdünnung mit 50 ccm Wasser bei 11 ccm beginnende bräunliche Verfärbung. Unter Umschwenken langsam weitertitrierend, wird bei 14,4—14,5 ccm reinfarbiger, leuchtender Rosaton erreicht.

Soda, 40 g im Liter gelöst. 50 ccm mit Normal-Salzsäure titriert:

Azobenzol schlägt bei 14,5 ccm gut um. Methylrot beginnt bei 13,4 ccm sich zu verfärben. Titriert man unter Umschwenken langsam weiter, so geht die Anrötung immer wieder zurück, bei 14,5 ccm bleibt der Rosaumschlag beständig.

Bei der direkten Titration von Karbonaten treten Uebergangsfärbungen des Methylrots auf. Die entbundene Kohlensäure verursacht also teilweise Chromo-Umlagerung des Indikators. Totalumlagerung d. h. Reinrotumschlag tritt ein, wenn die Bikarbonatstufe überschritten wird. Karbonate sind gegen Methylrot wie gegen Azobenzol einbasisch.

¹⁾ Bei der indikatorischen Gleichwertigkeit von Dimethylaminoazobenzol und dessen Sulfosalz Methylorange sind die tatsächlich an ersterem angestellten Ermittlungen auch für letzteres gültig. Die bei den Versuchsreihen gebrauchte Kurzbezeichnung „Azobenzol“ ist also auf das eine wie das andere beziehbar.

²⁾ Rupp, Apotheker-Zeitung 1913, No. 44 u. 82.

Mit Azobenzol ist auf Erstumschlag (zwiebelrot) mit Methylrot auf Endumschlag (leuchtend rosa) zu titrieren. Beste Sichtbarkeit in tiefen Porzellanschalen.

Borate.

Borax, 4 g zum Liter gelöst. Je 50 ccm direkt und nach Verdünnung auf ca. 100 ccm mit $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure titriert:

Mit Azobenzol, unverdünnt: Orangeumschlag bei 10,55 ccm.

Mit Methylrot, unverdünnt: Orangeumschlag bei 10,55 ccm.

Mit Azobenzol, verdünnt: Rosaumschlag bei 10,55 ccm.

Mit Methylrot, verdünnt: Präziser Rosaumschlag bei 10,55 ccm.

Methylrot ist dem Azobenzol mindestens gleichwertig. In allen Fällen empfiehlt sich Verdünnung auf ein Flüssigkeitsvolum von ca. 100 ccm.

Alkalisilikate.

Natronwasserglas, 10 g zu 100 ccm gelöst, 10 ccm verdünnt mit $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure titriert:

Azobenzol bei 26,7 ccm deutlich umschlagend.

Methylrot bei 26,6 ccm schärfer umschlagend.

Cyanide.

Cyankalium, 10 ccm einer 1%igen Lösung mit $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure titriert:

Mit Azobenzol bei 14,8 ccm orangefarbiger Umschlagston.

Mit Methylrot bei 14,7 ccm scharfer Rosaumschlag.

Der Umschlagspunkt mit Methylrot ist schärfer zu treffen, weil ohne Mischton.

Sulfide.

Natriumsulfid, 25 ccm einer 1%igen Lösung mit $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure titriert:

Mit Azobenzol bei 19,3 ccm orange („zwiebelrot“).

Mit Azobenzol bei 19,4 ccm rosa („nelkenrot“).

Mit Methylrot bei 18,3 ccm bräunliche Verfärbung.

Mit Methylrot bei 19,25 ccm rein-rosafarbig.

Das Verhalten von Sulfiden gegen Methylrot entspricht dem der Karbonate. Mit beiden Indikatoren ist wie dort angegeben zu verfahren.

Sulfite.

Natriumsulfit, 25 ccm einer 2%igen Lösung mit $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure titriert:

Mit Azobenzol bei 18 ccm zwiebelrot.

Mit Azobenzol bei 18,2 ccm nelkenrot.

Mit Methylrot bei 16,5 ccm beginnende Verfärbung.

Mit Methylrot bei 17,65—17,8 ccm unscharfer Uebergang in reinrot.

Die entbundene Schwefligsäure spricht auf Methylrot deutlich an; es ist daher zur direkten Titration von Sulfiten nicht verwendbar, während Azobenzol mit Festhaltung der ersten Umschlagsnuance wohl brauchbar ist.

Quecksilberoxycyanid.

0,5 g mit 0,5 g Chlornatrium nach dem Ergänzungsbuche in 50 ccm Wasser gelöst und mit $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure titriert.

Mit Azobenzol bei 21,9—21,95 ccm umschlagend.

Mit Methylrot bei 21,95 ccm schärfer umschlagend.

Oxalsäure.

20 ccm ca. $\frac{1}{10}$ -N.-Oxalsäure mit $\frac{1}{10}$ -N.-Lauge titriert, erforderten

19,7 ccm bei Anwendung von Phenolphthalein.

19,7 ccm bei Anwendung von Methylrot.

Der Gelbumschlag des Methylrots ist gleich scharf wie der Phenolphthalein-Rotumschlag.

Mit Dimethylaminoazobenzol ist Oxalsäure nicht titrierbar. Laugen können daher bekanntlich bei der Einstellung auf Oxalsäure als Urmaß nur mit Phenolphthalein normiert werden und sind prinzipiell unstimmig für Titrierungen mit Azobenzol. Methylrot geht konvergent mit Phenolphthalein.

Pikrinsäure.

0,2 g in heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit $\frac{1}{10}$ -N.-Lauge titriert.

Phenolphthalein schlägt bei 8,9 ccm scharf in Rot um.

Methylrot schlägt bei 8,9 ccm scharf in Gelb um.

Azobenzol ist unbrauchbar.

Starke Säuren.

Die gute Alkaliempfindlichkeit aber geringe Säureempfindlichkeit des Dimethylaminoazobenzols ist selbst auf die Titration stärkster Säuren und Basen nicht ohne Einfluß. So ist wohl bekannt, daß Dimethylaminoazobenzol von sauer auf alkalisch bzw. von Rot

auf Gelb mit anderer Schärfe anspricht als von alkalisch auf sauer bzw. von Gelb auf Rot, und daß demgemäß in der einen Titrationsrichtung von $\frac{1}{10}$ -N. und schwächeren Maßflüssigkeiten ein anderer Verbrauch zu verzeichnen ist wie in der anderen.

Den zahlenmäßigen Beleg gibt eine Versuchsreihe von Scholtz¹⁾ mit Methylorange an $\frac{1}{100}$ -N.-Lösungen, wobei der Unterschied in den Resultaten, je nachdem man in der einen oder anderen Richtung titriert, 1,4 cem beträgt. Die Umschlagsbreite ist also recht beträchtlich und größer als bei jedem anderen Indikator. Auch die Spanne zwischen Phenolphthaleinnormalität und Dimethylaminoazobenzol-Normalität der Laugen und Säuren stellt ein Extrem dar.²⁾

Nernst und Fels (l. c.) ermittelten folgende Konzentrationen der H⁺- und OH⁻-Ionen beim Umschlag:

für Methylrot.	= $10^{-6,4}$ — $10^{-6,7}$	$10^{-7,1}$ — $10^{-7,4}$
für Phenolphthalein	= $10^{-7,5}$ — $10^{-7,8}$	10^{-6} — $10^{-6,8}$
für Dimethylaminoazobenzol	= 10^{-8} — 10^{-4}	$10^{-9,8}$ — $10^{-10,8}$
	H ⁺ -Konz.	OH ⁻ -Konz.

Wie man sieht, stehen die Konzentrationen für Methylrot denen für Phenolphthalein weit näher wie jené des Dimethylaminoazobenzols. Phenolphthalein-Normalität und Methylrot-Normalität werden sich daher genügend nahe liegen, daß auf Phenolphthalein normierte Laugen und Säuren praktisch auch für Methylrot normal sind.

Titrationsversuche mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bestätigen dies. Auch ist die Umschlagsschwelle bei Methylrot schmaler und schärfer begrenzt als bei Dimethylaminoazobenzol.

Angefügt sei eine Versuchsreihe mit Schwefelsäure und gewöhnlicher, nicht ganz kohlenstoffreicher $\frac{1}{10}$ -N.-Lauge.

Schwefelsäure: 5 cem verdünnte Säure in 100 cem; 10 cem der Lösung direkt und mit Vorlage von 30 cem $\frac{1}{10}$ -N.-Lauge indirekt titriert.

¹⁾ Dieses Archiv 242, 574.

²⁾ Es gilt also namentlich auch für das Indikatorenpaar Phenolphthalein-Dimethylaminoazobenzol der Hinweis von Scholtz (l. c.), „daß auch bei der Titration der stärksten Säuren mit den stärksten Basen und umgekehrt weder die Wahl des Indikators, noch die Richtung, in welcher die Titration erfolgt, ohne Einfluß auf das Resultat ist, und daß zur Erzielung vergleichbarer Werte die Einstellung der Lösungen mit demselben Indikator und in derselben Richtung erfolgen muß, wie die praktische Ausführung der titrimetrischen Bestimmung.“

Direkt:

Phenolphthal.....	bei 18 ccm Rosaumschlag rasch wieder schwindend,
„	bei 18,2 ccm Rosaumschlag beständig,
Methylrot	bei 18 ccm scharfer Gelbumschlag,
Azobenzol	bei 17,9 ccm zwiebelroter Erstumschlag,
„	bei 17,95 ccm hellorange,
„	bei 18,0 ccm reingelb.

Indirekt:

Phenolphthal.....	bei 18,2 ccm Rosaumschlag allmählich verblassend,
„	bei 18,1—18,0 ccm Rosaumschlag beständig,
Methylrot	bei 18,1 ccm Rosaumschlag rasch wieder schwindend,
„	bei 18,0 ccm Rosaumschlag beständig,
Azobenzol	bei 17,8 ccm Hellorange-Erstumschlag,
„	bei 17,7 ccm dunkelorange.

Die Reihe zeigt im besonderen noch, daß durch leichten Karbonatgehalt der Titrierlaugen bedingte Unschärfen des Phenolphthaleinumschlages bei Methylrot weit weniger in Erscheinung treten.

Ammoniak.

Salmiakgeist wird nach dem Arzneibuch mit Anwendung von Azobenzol indirekt, also durch Zurückmessung eines Säureüberschusses titriert.

Beim Arbeiten mit schwächeren als normalen Maßflüssigkeiten macht sich die geringe Umschlagsschärfe des Azobenzols von sauer auf alkalisch stark bemerkbar. Praktisch-chemisch sind daher für Ammoniaktitrationen, Kjeldahl-Bestimmungen usw. meist Spezialindikatoren, insbesondere Kongorot, üblich.

Ammoniak, 5 ccm von 10% zu 100 ccm verdünnt und titriert.

Methylrot	{	bei 11,70 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-HCl Scharfumschlag von Gelb
direkt	{	in Rosa.
Methylrot	{	bei 11,75 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-HCl Gelb-Umschlag nach
indirekt	{	wenigen Sekunden auf Rosa zurückschlagend,
	{	bei 11,70 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-HCl Gelbumschlag beständig.
Azobenzol	{	bei 11,80 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-HCl hellorange,
direkt	{	bei 11,90 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-HCl dunkelorange.
Azobenzol	{	bei 11,95 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-HCl dunkelorange,
indirekt	{	bei 11,85 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-HCl hellorange.

Ammoniak ist mit Methylrot sowohl direkt wie indirekt mit scharfem Umschlag titrierbar. Verflüchtigungsverluste sind durch starke Verdünnung leicht vermeidlich.

Zusammenfassung.

Das dem Dimethylaminoazobenzol (und Methylorange) als Basenindikator überlegene Methylrot besitzt auch gute Säureempfindlichkeit, so daß Säuren mittleren Stärkegrades, wie Oxalsäure und Pikrinsäure, bei denen Dimethylaminoazobenzol versagt, damit titrierbar sind. Andererseits ergibt sich aber daraus, daß Alkalisalze schwacher Säuren, wie Sulfite, direkt acidimetrisch mit Methylrot nicht titrierbar sind.

Salze schwächster Säuren, wie Borate und Cyanide, sind mit Methylrot gleich Alkalien titrierbar.

Auf einer mittleren Linie liegen Karbonate und Sulfide.

Der Farbumschlag des Methylrots von Rot auf Gelb, d. h. von sauer auf alkalisch, ist gleich scharf wie der von Gelb auf Rot. Die orangefarbenen Uebergangstöne des Dimethylaminoazobenzols und Methylorange zeigt es nur bei der Titration von Salzen des Karbonattyps.

Die Divergenz zwischen Phenolphthalein-Normalität und Dimethylaminoazobenzol-Normalität der Laugen und Säuren ist bei Methylrot kaum wahrnehmbar. Auf Phenolphthalein normierte Laugen und Säuren sind daher praktisch auch gegen Methylrot normal.

Man titriert mit Methylrot in einem Flüssigkeitsvolum von etwa 100 ccm; Indikatormenge 2—3 Tropfen der Lösung $0,1 = 100$.

Die acidimetrischen und alkalimetrischen Bestimmungen des Arzneibuches und Ergänzungsbuches derzeitigen Standes sind mit den zwei Indikatoren Phenolphthalein und Methylrot ausführbar.