

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von **F. B. AHRENS.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Prof. Dr. E. Baur-Braunschweig, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Dr. K. Drucker-Leipzig, Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. F. W. Hinrichsen-Berlin, Prof. Dr. Edv. Hjelt-Helsingfors, Prof. Dr. J. H. van 't Hoff-Berlin, Prof. Dr. S. M. Jørgensen-Kopenhagen, Prof. Freih. H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, H. Lundén-Stockholm, Prof. Dr. G. Lunge-Zürich, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Dr. M. Nierenstein-Bristol, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. G. Rudolf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. A. Skrabal-Wien, Dr. M. Speter-Berlin, Prof. Dr. Spiegel-Berlin, Geh. Reg.-Rat Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Riga, Prof. Dr. E. Wedekind-Straßburg, Prof. Dr. H. Wieland-München, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. W. HERZ**, Breslau.

*XVI. Band. * 8./10. Heft.*

Der Stand der Indikatorenfrage.

Zugleich ein Beitrag
zur chemischen Theorie der Farbe.

Von

Dr. A. Thiel,

a. o. Professor an der Universität Münster.

Mit 3 Abbildungen.



STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1911.

I/58

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Band I—III je 12 Hefte à M. I.—

Erster Band. 1896. 1: Die Metallkarbide und ihre Verwendung von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. — 2: Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten von Dr. V. Steger. Mit 15 Abbildungen. — 3: Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie von Dr. F. Oettel. Mit 10 Abbildungen. — 4: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente von Dr. M. Mugdan. Mit 10 Abbildungen. — 5: Die Terpene von Prof. Dr. M. Scholtz. — 6: Die Einführung einheitlicher Analysemethoden von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. — 7/8: Die Abwässer der Fabriken von Dr. H. Benedict. Mit 14 Abbildungen. — 9/10: Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. — 11/12: Kohlenstoffformen im Eisen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen.

Zweiter Band. 1897. 1: Die Benzoltheorie. Von Prof. Dr. W. Marckwald. — 2: Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 3/5: Die Chemie des Weines. Von Dr. L. Grünhut. — 6/7: Ueber Tautomerie. Von Prof. Dr. W. Wislicenus. — 8/9: Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. — 10/11: Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildungen. — 12: Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 10 Abbildungen.

Dritter Band. 1898. 1/3: Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettsäure von Dr. Fr. Goose. — 4: Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen von Prof. Ed. Donath und Dr. K. Pollak. Mit 2 Abbildungen. — 5: Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestag (18. April 1898) von Dr. Walter Roth. — 6: Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Von Hütteninspektor Ed. Jensch. — 7/8: Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Von Prof. Dr. W. Herz. — 9/10: Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Von Dr. J. Ephraim. — 11/12: Ueber langsame Verbrennung. Von Prof. Dr. G. Bodländer.

Von Band IV an je 12 Hefte im Abonnement 12 M., einzeln 1 M. 20 Pf.

Vierter Band. 1899. 1/3: Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Von Prof. Dr. M. Dönnstedt. Mit 14 Abbildungen. — 4: Ueber die Pyrazolgruppe. Von Prof. Dr. J. Schmidt. — 5: Ueber Aluminium und seine Verwendung. Von E. Milde. — 6: Das Acetylen in der Technik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 25 Abbildungen. — 7/8: Ueber den Raum der Atome. Von Prof. Dr. J. Traube. — 9: Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 10: Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Von Prof. Dr. W. Herz. — 11/12: Ueber die Halogenalkylate und quaternäre Ammoniumbasen. Von Prof. Dr. J. Schmidt.

Fünfter Band. 1900. 1: Ueber die Theorie der Lösungen. Von Prof. Dr. J. H. van 't Hoff. — 2: Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. — 3/5: Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Von Dr. O. Kröhnke. Mit 33 Abbildungen. — 6: Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 23 Abbildungen. — 7/10: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Verwendung desselben. Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. Von Prof. Dr. August Harpf. Mit 21 Abbildungen. — 11/12: Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik. Von Dr. Theodor Koller.

Sechster Band. 1901. 1: Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. Von Dr. Gustav Keppeler. — 2/4: Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. Von Prof. Ed. Donath und Dr. B. M. Margosches. Mit 14 Abbildungen. — 5/6: Ueber anorganische Kolloide. Von Prof. Dr. Alfred Lottermoser. — 7/8: Das Chromylechlorid und die Etardsche Reaktion. Von Prof. Dr. Georg Rohde. — 9/11: Die Chemie des Thoriums. Von Dr. J. Koppel. — 12: Ueber feste Lösungen. Von Dr. Giuseppe Bruni. Mit 4 Abbildungen.

Siebenter Band. 1902. 1: Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Von Prof. Dr. F. Giesel. Mit 4 Abbildungen. — 2/4: Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. Von Dr. Karl Grauer. — 5: Chemische Affinität und Energieprinzip. Von Dr. Jos. Siegrist. — 6: Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. P. Nietzki. — 7/8: Ueber den gegenwärtigen Stand der Verwertung von Kalk. Von Prof. Dr. P. Nietzki. — 9/10: Ueber den Einfluss aromatischer Verbindungen. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens. — 11/12: Ueber den Einfluss des Zinns von Weissblechabfällen. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000300660

4281542

~~11114542~~

III - 307138

Der Stand der Indikatorenfrage.

Zugleich ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe.

Von

Dr. A. Thiel, a. o. Professor an der Universität Münster.

Mit 3 Abbildungen.

1. Einleitung.

Seit Glaser seine treffliche Monographie [40¹⁾] über die Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie schrieb, sind gerade 10 Jahre vergangen. Seitdem hat sich in unseren Anschauungen von dem Wesen der Indikatorenwirkung mancherlei geändert. Daß die mit diesem Gegenstände zusammenhängenden Fragen zu denen gehören, die im Vordergrund des Interesses stehen, läßt sich schon aus dem Anschwellen der Literatur über das hier in Betracht kommende Gebiet ermessen. Das am Schlusse mitgeteilte Literaturverzeichnis gibt davon Zeugnis.

Es könnte die Frage aufgeworfen werden, ob der Zeitpunkt schon gekommen ist, in dem über die Ergebnisse der neueren Indikatorenforschung berichtet werden kann, ohne daß die Darstellung durch den Widerstreit der augenblicklichen Meinungen leidet. Ich glaube sie bejahen zu dürfen. Im Prinzip ist eine Klärung der Materie eingetreten, und wenn auch noch sehr viel Arbeit zu leisten ist, bis unsere Kenntnis des Verhaltens aller Indikatoren und des Wesens ihrer Wirkungen vollkommep ist, so kann es sich wohl nur noch um Erweiterungen unserer Kenntnisse handeln, kaum mehr um eine vollständige Umgestaltung der jetzt gewonnenen Anschauungen über die Indikatorenfrage. Diese letztere hat sich nun zu folgender Form zugespitzt: Ist die von Ostwald aufgestellte Theorie der Verschieden-

¹⁾ Sämtliche Zahlen in eckigen Klammern beziehen sich auf das alphabetische Literaturverzeichnis am Schlusse. Zeitschriftenzitate im Text sind meist auch als Fußnoten zu finden. Wenn zugänglich, ist dabei die Seite der Arbeit angegeben, auf der die zitierte Stelle steht.

Akc. Nr.

~~2984~~ 51

DPK- B- 166/2018

I/58

heit der Farbe von Ionen und ungespaltenem Stoff noch haltbar, oder muß sie zugunsten der „chemischen Theorie“ verlassen werden? Wir wollen erst die Tatsachen reden lassen, ehe wir die für die Antwort erforderlichen Schlüsse ziehen, doch sei hier schon vorgreifend bemerkt, daß eine Verneinung des ersten Teils der Frage nicht im geringsten die Anwendbarkeit der Ionentheorie und der Lehren der chemischen Massenwirkung auf die Probleme der Indikatorenwirkung berührt; darauf wird später noch eingehend zurückzukommen sein.

Ferner ist hier hervorzuheben, daß die vorliegende zusammenfassende Darstellung in keiner Weise das eingangs erwähnte Buch von Glaser verdrängen oder überflüssig machen soll oder kann. Der sehr bedeutende praktische Wert des genannten Buches bleibt vielmehr unbeeinträchtigt durch Wandlungen in den theoretischen Anschauungen über das Wesen der Farbänderungen an Indikatoren. Für die Auswahl und Benutzung eines geeigneten Indikators wird darum nach wie vor das Buch von Glaser ein zuverlässiger Ratgeber und Führer bleiben, der an Wert durch die selbstgeschaffene experimentelle Grundlage, auf die der Verfasser sein Werk gestellt hat, nur noch gewinnen konnte.

Für unsere Betrachtungen scheiden darum alle Fragen der speziellen praktischen Verwendung von Indikatoren bis auf verschwindende Ausnahmen aus.

Es ist hier auch (wenigstens im Text) nicht Rücksicht genommen worden auf eine Reihe von Publikationen¹⁾ über Indikatoren, die den Stempel des Mißverständnisses hinsichtlich wichtiger hierbei in Frage kommender Gesichtspunkte an sich tragen, zumal da die meisten bei dieser Gelegenheit gemachten Einwände gegen die eine oder andere Anschauung bereits von berufener Seite beleuchtet und abgetan worden sind.

Endlich brauchte auf das Gebiet der amphoteren Elektrolyte, auf die älteren Arbeiten über die Lichtabsorption in Lösungen sowie auf die Ansichten über Chromophore und Auxochrome nicht mehr ausführlich eingegangen zu werden, weil hierüber bereits zusammenfassende Arbeiten von Lundén [159], von Rudorf [183] und von Kauffmann [144] in dieser Sammlung erschienen sind.

¹⁾ Sind im Literaturverzeichnis zu finden.

2. Neuere Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Indikatoren.

Eine einheitliche Auffassung der Indikatorenwirkung und eine brauchbare Systematik der Indikatoren ermöglicht zu haben, ist das bleibende Verdienst der Ostwaldschen Indikatorentheorie. Nach dieser ist ein Indikator bekanntlich ein Stoff, der entweder saure oder basische Eigenschaften besitzt und in freiem Zustande eine andere Farbe zeigt als in Form eines Salzes. Ferner fordert die Theorie, daß ein brauchbarer Indikator kein allzu starker Elektrolyt ist, und läßt vorhersehen, daß die Empfindlichkeit eines Indikators von seiner Stärke als Säure oder Base abhängt. Ob man nun die durch Salzbildung beförderte Ionisation als Grund der Farbänderung ansieht oder annimmt, daß unter der Einwirkung von Wasserstoff- oder Hydroxylion eine chemische Veränderung erfolgt, welche der Salzbildung vorausgeht, ist für die Frage nach der Empfindlichkeit der Indikatoren ohne prinzipielle Bedeutung. Ein starker Elektrolyt wird eben auf jeden Fall durch seine eigene Ionisation schon so reichlich eine der genannten Ionenarten bilden können, daß kein scharfer Umschlag zustande kommen kann, und darum als Indikator unbrauchbar sein.

Auch ist es irrelevant, ob sich das Indikatorsalz von einem wirklich oder nur scheinbar schwachen Elektrolyten herleitet, ob also der Indikator selbst schwach ist oder nur infolge der Umlagerung zu einer mit der starken Form im Gleichgewichte stehenden schwachen Verbindung schwach erscheint.

Durch diese Ueberlegungen darf wohl die Behandlung der Empfindlichkeit der Indikatoren unabhängig von der Frage nach der Natur des Indikatorenumschlages gerechtfertigt erscheinen.

a) Die Empfindlichkeitsstufen.

Es ist schon lange bekannt, daß der Umschlag der verschiedenen Indikatoren bei verschiedenen Säure- bzw. Laugenkonzentrationen erfolgt, und die Praxis nimmt darauf bei der Wahl und Verwendung dieser Stoffe Rücksicht. Bei genauen Arbeiten kann auch die Einstellung von Lösungen mit einem und demselben Indikator verschieden ausfallen, wenn man einmal Lauge mit Säure, das andere Mal Säure mit Lauge titriert. Beides wird durch einige Versuche von

Scholtz [196¹⁾] demonstriert, deren Ergebnisse in der Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

Es wurden je 10 ccm 0,01 n. Salzsäure mit 0,01 n. Natronlauge titriert oder umgekehrt.

Indikator	Es wurden verbraucht	
	ccm NaOH auf 10 ccm HCl	ccm HCl auf 10 ccm NaOH
Phenolphthalein	9,7	10,1
Lackmus	9,85	9,9
Rosolsäure	9,85	9,9
p-Nitrophenol	10,0	9,9
Jodeosin	9,8	9,7
Methylorange	10,7	9,3

Die vorstehenden Ergebnisse stehen mit anderweitigen Folgerungen hinsichtlich der Empfindlichkeit der untersuchten Indikatoren und der Abhängigkeit der ersteren von der Stärke der Indikatorsäuren und der damit verknüpften Hydrolyse der Indikatorsalze z. T. in guter Uebereinstimmung (vgl. auch Glaser [40] S. 10 u. ff.). Die Abweichungen beruhen wahrscheinlich auf der verschiedenen Empfindlichkeit des Auges gegen denselben Umschlag in den beiden entgegengesetzten Richtungen.

Weitere Versuche über die relative Empfindlichkeit einzelner Indikatoren und die Lage ihres Umschlages zum wahren Neutralpunkte rühren von Küster und Grüters [152²⁾] her.

Durch Bestimmung des Minimums der Leitfähigkeit bei der Titration einer starken Base mit einer starken Säure läßt sich dasjenige Mischungsverhältnis der beiden Stoffe ermitteln, bei dem die Konzentration an rasch wanderndem Wasserstoff- oder Hydroxyion ein Minimum ist. Das ist dann der wahre Neutralpunkt ($[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ n.). Wurden nun 20 ccm 0,2 n. Barytwasser mit 0,1 n. Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator auf Farblos titriert und weiterhin nach Zusatz von Methylorange auf eben sichtbare Verfärbung unter gleichzeitiger Messung der Leitfähigkeit, so lag der Umschlag des Phenolphthaleins von Rot in Farblos um 0,02—0,03 ccm Salzsäure diesseits des Leitfähigkeitsminimums, der Umschlag des Methylorange aus Gelb in Orange um 0,20—0,24 ccm jenseits. Der

¹⁾ Arch. d. Pharm. **242**, 575, 576 (1904).

²⁾ Z. f. anorg. Chem. **35**, 456, 457 (1903).

erstere Umschlag gibt also praktisch genau den Neutralpunkt an, während Methylorange deutlich saure Reaktion für seinen Umschlag erfordert. Des weiteren konnte nachgewiesen werden, daß beim Methylorange mit der Verdünnung der zu titrierenden Lösung auch der zum Umschlage notwendige Ueberschuß an Salzsäure wächst, so zwar, daß die Säurekonzentration beim Umschlage stets konstant bleibt, wenn man denselben orangefarbenen oder denselben roten Ton zugrunde legt (Tabelle 2) [152¹⁾].

Tabelle 2.

Säureverbrauch des Methylorange bis zur Erreichung desselben Tons.
Säure: 0,1 n. HCl. 1 Tropfen Methylorange.

ccm	ccm Säure bis Orange	ccm Säure bis Rötlich	Säureverbrauch auf je 50 ccm	
			Orange	Rötlich
50	0,03	0,06	0,03	0,06
100	0,06	0,10	0,03	0,05
150	0,09	0,12	0,03	0,04
200	0,12	0,18	0,03	0,045

Wurde der Lösung Chlorkalium zugesetzt (0,025 bzw. 0,050 n.), so erforderte der Umschlag bis zu dem gleichen Farbton eine höhere Konzentration an Salzsäure als in reinem Wasser; Salzkonzentration und Säurekonzentration steigen symbat (vgl. Luther, Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 99 [1906]).

Eine systematische Untersuchung der Empfindlichkeit von Indikatoren ist von verschiedenen Autoren durchgeführt worden. Die hierzu verwendeten Methoden sind in ihren Einzelheiten verschieden, laufen jedoch sämtlich auf eine Ermittlung der Konzentration des Wasserstoff- bzw. Hydroxylions beim Farbumschlage des Indikators hinaus.

Friedenthal [37²⁾, 38³⁾] stellte H⁺-Konzentrationsstufen her durch Auswahl geeigneter Säure- und Basenlösungen (Salzsäure bzw. Kalilauge), deren Gehalt an H⁺ aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleitet werden konnte. Für die in der Nähe des Neutralpunktes liegenden Stufen sind hierbei erhebliche Fehlerquellen vorauszusehen; er be-

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. **35**, 458 (1903).

²⁾ Verh. Ges. Deutsch. Naturf. u. Aerzte **1903**, II, 2, S. 441.

³⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 115, 116 (1904).

nutzte daher z. B. für die Neutralstufe (H^+ -Konz. = 10^{-7} n.) zum Teil Lösungen, in denen die Konstanz der acidimetrischen Reaktion durch die Anwesenheit einer starken Säure mit überschüssiger sehr schwacher Base (0,01 n. HCl mit Pseudocumidin) oder einer starken Base mit überschüssiger sehr schwacher Säure (0,01 n. KOH mit Phenol) oder endlich einer schwachen Säure mit überschüssiger schwacher Base (Borsäure mit Anilin) gewährleistet war. Weiterhin benutzte er Gemische von primärem und sekundärem Natriumphosphat (von denen in 0,1 n. Lösung das erstere schwach sauer, das letztere schwach basisch reagiert) in wechselndem Mischungsverhältnis zur Herstellung von Flüssigkeiten, die zu beiden Seiten nahe am Neutralpunkte liegen. Seine Untersuchungen sind von Salm [186¹⁾, 187²⁾, 188³⁾, 189⁴⁾, vgl. auch 190⁵⁾] fortgesetzt und erweitert worden. Von letzterem wurde die H^+ -Konzentration der „Phosphatstufen“ durch Messung von Wasserstoffkonzentrationsketten bestimmt, ebenso auch die der übrigen von Friedenthal angegebenen Stufen.

Gleichzeitig mit Friedenthal haben Salessky [185⁶⁾] und (im Anschlusse an diesen) Fels [36⁷⁾] auf Veranlassung von Nernst die Empfindlichkeit von Indikatoren untersucht. Ersterer titrierte in Gegenwart des zu untersuchenden Indikators bis zum Umschlage und maß dann die Wasserstoffionenkonzentration unter diesen Verhältnissen durch Bestimmung der Potentialdifferenz einer in der Versuchslösung befindlichen Wasserstoffelektrode gegen eine solche in Säurelösung bekannter Ionenkonzentration. Letzterer stellte Lösungen von genau bekannter Konzentration an Wasserstoffion und Hydroxylion her durch Vermischen von Ammoniak- und Chlorammoniumlösungen, Essigsäure- und Natriumacetatlösungen für schwach alkalische bzw. schwach saure Reaktion sowie durch Versetzen einer dauernd gesättigt bleibenden Lösung von p-Nitrophenol oder von o-Phtalsäure mit kleinen Mengen von Natronlauge, letztere Mischung für stärker saure Reaktion. Die erstgenannten drei Kombinationen gestatten eine sehr genaue Dosierung der H^+ - und OH^- -Konzentration in der Nachbarschaft des Neutralpunktes, die letzte in einiger Entfernung davon auf der Säure-

¹⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 341 (1904).

²⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 99 (1906).

³⁾ Z. f. physik. Chem. **57**, 471 (1906).

⁴⁾ Z. f. physik. Chem. **63**, 83 (1908).

⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **13**, 125 (1907).

⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 204 (1904).

⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 208 (1904).

seite. Auf Grund der Kenntnis der Stärke der hier benutzten Stoffe in ihrer Eigenschaft als Base oder Säure läßt sich aus dem jeweils gewählten Mischungsverhältnisse und der Konzentration der Gehalt an Wasserstoff- und Hydroxylion nach dem Massenwirkungsgesetze berechnen.

So ist z. B. nach der Spaltungsgleichung des Ammoniumhydroxyds

$$[\text{OH}'] = \frac{K \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

die Hydroxylionkonzentration aus der Basenkonstante des Ammoniumhydroxyds ($K = 2,3 \cdot 10^{-5}$) und dem Verhältnis der Konzentration der ungespaltenen Base (hier praktisch gleich der Gesamtkonzentration des zugesetzten Ammoniaks)¹⁾ zu der des Ammoniumions (hier praktisch gleich der des zugesetzten Chlorammoniums) berechenbar. Wendet man mit Fels äquinormale Lösungen von Ammoniak und Chlorammonium an, so ist das genannte Verhältnis gleich dem der vermischten Kubikzentimeter der beiden Lösungen. Auf das Gesamtvolum kommt es, wie man sieht, hierbei also nicht an. Die Verdünnung hat, allerdings in gewissen Grenzen, nur einen Einfluß auf den Spaltungsgrad des Ammoniumchlorids, der, streng genommen, berücksichtigt werden müßte.

In jedem Falle bieten Gemische der genannten Art den großen Vorteil, daß die berechnete Ionenkonzentration durch den Indikator selbst wie durch fremde Stoffe in geringer Konzentration nicht nennenswert beeinflußt werden kann, und somit eine Verschiebung der Säurestufe und eine Fälschung des Resultats vermieden wird. Dasselbe gilt für Friedenthals und Salms Phosphatmischungen („Pufferwirkung“ nach Sörensen [199²⁾]).

Im großen und ganzen stehen die Resultate von Salessky und Fels mit denen von Friedenthal und Salm in Uebereinstimmung. Gewisse Abweichungen lassen sich vielleicht durch die Wahl verschiedener Indikatorkonzentrationen, auf deren Einfluß infolge ihrer Massenwirkung Salm aufmerksam gemacht hat [186³⁾], ferner durch die Verwendung eines Neutralsalzes zur Ausschaltung der Diffusions-

¹⁾ Eigentlich ist ja ein Teil des Ammoniaks gar nicht als Hydroxyd, sondern „frei“ vorhanden; darauf ist aber auch bei der Bestimmung von K, das eben nicht die „wahre“ sondern die „scheinbare“ Konstante der Base ist, keine Rücksicht genommen worden (vgl. Lundén [159], S. 48).

²⁾ Biochem. Zeitschr. **21**, 149 (1909).

³⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 343 (1904).

potentiale bei der Gaskettenmessung — über die hier in Frage kommende „Neutralsalzwirkung“ wird unten noch berichtet werden — und endlich durch die verschiedene Versuchstemperatur erklären. Was den letzteren Punkt anlangt, so ist von Hildebrand [133¹⁾] darauf hingewiesen worden, daß die Aenderung von Ionisationskonstanten selbst in einem kleinen Temperaturintervall recht bedeutend sein kann; wenn wir nun beim Farbumschlage der Indikatoren im Sinne der chemischen Theorie die Ionisation oder deren Gegenteil an intramolekulare chemische Reaktionen gebunden ansehen wollen, werden wir gerade für diese Stoffe, die noch dazu meist recht schwache Elektrolyte sind, mit einiger Wahrscheinlichkeit auch besonders große Ionisationswärmen und demnach einen hohen Temperaturkoeffizienten ihrer Affinitätskonstanten annehmen dürfen (vgl. A b e g g [1²⁾], Hantzsch [54³⁾]; Lundén [159] S. 69). Mit der Stärke eines Indikators als Elektrolyt ist aber seine Empfindlichkeit antipar, und darum kann ein solcher Stoff bei 25° (Salessky-Fels) eine andere Stellung in der Empfindlichkeitsskala einnehmen als bei 18° (Friedenthal-Salm).

Die Ergebnisse der Empfindlichkeitsmessungen sind in den Tabellen 3 und 4 enthalten.

Es ist zunächst zu bemerken, daß die Konstatierung des Farbumschlages bei Salessky durch Beobachtung mit bloßem Auge, bei Fels daneben spektroskopisch, durch Untersuchung der allmählichen Veränderungen der Absorptionsspektren bei Aenderung der Wasserstoffionkonzentration, geschah. Friedenthal und Salm beobachteten ebenfalls mit bloßem Auge und zwar stets im durchfallenden Lichte.

Die Konzentration der Indikatoren war bei Salessky verschieden; in den meisten Fällen konnte er keine Veränderung der Empfindlichkeit bei Variation der Indikatorenkonzentration finden, in einigen Fällen allerdings ist eine solche deutlich wahrnehmbar; entsprechende Angaben sind in die Tabelle 3 aufgenommen. Bei Fels ist über die Indikatorenkonzentration nichts mitgeteilt worden: es ist anzunehmen, daß er, wie üblich, mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet hat.

Friedenthal und Salm setzten ursprünglich zu je 10 ccm

¹⁾ Z. f. Elektrochem. **14**, 352 (1908).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 393 (1900).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3067 (1899).

Tabelle 3.

Empfindlichkeit von Indikatoren nach Salessky und Fels. Temperatur 25°.

Indikator	Indikator- konzentration m-n.	Farbe	H ⁺ -Konzentration n.	
			n.Salessky	n. Fels
Methylviolett	kaum gefärbt	blau	2 · 10 ⁻³	9 · 10 ⁻³
"	—	violett	—	4 · 10 ⁻³
Methylorange	$\frac{1}{4000}$ — $\frac{1}{8000}$	rot	2 · 10 ⁻³	—
"	$\frac{1}{20000}$ — $\frac{1}{100000}$	rot	1,5 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻⁴
Methylviolett	fast undurchsicht.	blau	1 · 10 ⁻³	—
Benzopurpurin B	—	violett	5 · 10 ⁻⁴	—
Fluorescein	—	starke Verminderung der Fluoreszenz	4,2 · 10 ⁻⁴	—
Methylorange	—	orange	—	9 · 10 ⁻⁵
Gallein	—	rot	6,3 · 10 ⁻⁵	—
Kongorot	—	blau → mißfarben	—	1,7 · 10 ⁻⁴
"	—	blau-violett	6,0 · 10 ⁻⁵	—
"	—	t → mißfarben	—	4 · 10 ⁻⁵
Rosolsäure	—	rot	5,4 · 10 ⁻⁵	—
Alizarin	—	rot	3,6 · 10 ⁻⁵	—
Methylorange	$\frac{1}{500000}$	gelb	1,8 · 10 ⁻⁵	—
"	$\frac{1}{100000}$ — $\frac{1}{200000}$	gelb	1 · 10 ⁻⁵	—
Lackmus	—	rot	1 · 10 ⁻⁵	—
Methylorange	$\frac{1}{25000}$ — $\frac{1}{50000}$	gelb	6 · 10 ⁻⁶	6 · 10 ⁻⁶
"	$\frac{1}{20000}$	gelb	5 · 10 ⁻⁶	—
"	$\frac{1}{10000}$ — $\frac{1}{16000}$	gelb	4 · 10 ⁻⁶	—
p-Nitrophenol	—	farblos	—	7,4 · 10 ⁻⁷
Lackmus	—	rot-violett	4 · 10 ⁻⁷	—
"	—	violett	2 · 10 ⁻⁷	—
"	—	blau ⇌ rot	—	1,1 · 10 ⁻⁷
p-Nitrophenol	—	gelb	—	1,8 · 10 ⁻⁷
Curcuma	—	gelb	1,4 · 10 ⁻⁷	—
Methylorange	$\frac{1}{4000}$ — $\frac{1}{6000}$	gelb	1 · 10 ⁻⁷	—
Phenolphthalein	—	farblos	1 · 10 ⁻⁷	3,2 · 10 ⁻⁸
Curcumin W	—	gelb	4,8 · 10 ⁻⁸	—
"	—	rot	—	2,4 · 10 ⁻⁸
Lackmus	—	violett-blau	1,6 · 10 ⁻⁸	—
"	—	blau	1 · 10 ⁻⁸	—
Tropäolin 000	—	gelb	1 · 10 ⁻⁸	—
Phenolphthalein	—	rot	3,2 · 10 ⁻⁹	1,7 · 10 ⁻⁸
Tropäolin 000	—	orange ⇌ rot	—	6 · 10 ⁻¹²

ihrer Versuchslösungen überall 0,1 ccm einer 0,01 m-n. Indikatorlösung (s. weiter unten).

Die Betrachtung der Tabelle 3 lehrt, daß mit wenigen Ausnahmen die Reihenfolge der Empfindlichkeiten bei Fels dieselbe ist wie bei Salessky; auch quantitativ ist die Uebereinstimmung meist genügend; gewisse Abweichungen werden da, wo sich der Umschlag über ein größeres H^+ -Konzentrationsgebiet hinzieht, bei subjektiver Beurteilung des Umschlages nicht zu vermeiden sein. Die stärkste Unstimmigkeit findet sich beim Tropäolin 000. Friedenthal und Salm bestätigten in ihren ersten Arbeiten das Resultat von Salessky, späterhin das von Fels. Es scheint, daß hier die Empfindlichkeit des Indikators mit dem Präparat etwas wechselt.

Die in der Spalte „Farbe“ enthaltenen Angaben beziehen sich, soweit nicht die Farbänderung ausdrücklich charakterisiert ist (z. B. Orange \rightleftharpoons Rot), auf diejenige H^+ -Konzentration, bei der eben die betreffende Farbe zu beobachten ist, also möglichst nahe dem Umschlage.

Salm gibt auf Grund seiner Arbeiten und der Friedenthals eine ausführliche Tabelle der Indikatorenumschläge nach Säurestufen [186¹⁾]. Es sind darin die Indikatoren nach ihrer Empfindlichkeit gegen Wasserstoffion in eine übersichtliche Reihe eingeordnet, so daß man für jede Säurestufe den geeignetsten Indikator auswählen kann. Von einer Wiedergabe dieser Tabelle soll aber hier abgesehen werden, da aus den Angaben von Salm nicht mit Sicherheit hervorgeht, ob die mittleren der dort verzeichneten Säurestufen wirklich die jeder Stufe beigeschriebenen H^+ -Konzentrationen gehabt haben. In einer späteren umfangreicheren Publikation [188²⁾] hat Salm die Ergebnisse der früheren Arbeiten erweitert und zum Teil berichtigt. Gewisse Unterschiede gegen frühere Resultate desselben Forschers erklären sich wohl auch aus der nunmehr benutzten, etwas abweichenden Indikatorenkonzentration. Die Ergebnisse sind aber nicht so übersichtlich zusammengestellt, wie in der erstgenannten Tabelle; die Indikatoren sind nach dem Alphabet und nicht nach ihrer Empfindlichkeit geordnet (am Schlusse findet sich allerdings auch eine Empfindlichkeitsskala, die aber nur einen kleinen Teil des untersuchten Materials enthält).

Ich habe daher die zweite Tabelle nach Art der ersten umgestaltet (Tabelle 4)³⁾.

¹⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 344, 345 (1904).

²⁾ Z. f. physik. Chem. **57**, 500 (1906).

³⁾ Ganz am Schlusse dieser Arbeit.

Die Indikatorenlösungen bereitete Salm in der Regel nach den Vorschriften von Glaser [40]. Ausnahmen sind besonders bemerkt. Zu je 10 ccm der Versuchslösung von gemessener H⁺-Konzentration gab er 0,1 ccm der Indikatorlösung und beobachtete dann die Färbung im durchfallenden Lichte bei Ausschluß von Seitenlicht. Als Versuchslösungen wurden Lösungen mit sehr verschiedener H⁺-Konzentration, von 2 n. bis $5 \cdot 10^{-15}$ n., verwendet. Die H⁺-Konzentration wurde bis auf die stärksten Säurelösungen, bei denen Leitfähigkeitsmessungen benutzt wurden, aus Gaskettenmessungen mit Wasserstoffelektroden abgeleitet. Es wurden so 17 Säurestufen aufgestellt, die mit A, B, und I bis XV bezeichnet sind. Eine Uebersicht dieser Stufen und Angaben über die Art ihrer Herstellung gibt die Tabelle 5. Eine kleine Korrektur der H⁺-Normalitäten eines Teiles der Säurestufen ist allerdings deswegen notwendig, weil Salm zur Eliminierung der Diffusionspotentiale bei der Gaskettenmessung den Elektrolyten für Natriumchlorid 0,1 n. gemacht hatte. Wegen der isohydrischen Beeinflussung ist dann also z. B. die 0,01 n. Salzsäure nicht zu 97% ionisiert, sondern nur zu 85—90%.

Tabelle 5.

Säurestufe	Zusammensetzung der Lösung	H ⁺ -Konzentration Normalitäten	
A	6,034 n. HCl (bestleitende)	2	} aus der Leitfähig- keit be- rechnet
B	1,35 n. HCl	1	
I	0,103 n. HCl	$1 \cdot 10^{-1}$	
II	0,01 n. HCl	$1 \cdot 10^{-2}$	
III	0,001 n. HCl	$1 \cdot 10^{-3}$	
IV	0,0001 n. HCl	$1 \cdot 10^{-4}$	} Gasketten- messung
V	0,1 n. NaH ₂ PO ₄	$0,93 \cdot 10^{-5}$	
VI	{ 8,5 ccm 0,1 n. NaH ₂ PO ₄ } { 1,5 ccm 0,1 n. Na ₂ HPO ₄ }	$0,97 \cdot 10^{-6}$	
VII	{ 4,5 ccm 0,1 n. NaH ₂ PO ₄ } { 5,5 ccm 0,1 n. Na ₂ HPO ₄ }	$1,5 \cdot 10^{-7}$	
VIII	{ 0,5 ccm 0,1 n. NaH ₂ PO ₄ } { 9,5 ccm 0,1 n. Na ₂ HPO ₄ }	$1,0 \cdot 10^{-8}$	
IX	0,1 n. Na ₂ HPO ₄	$1,3 \cdot 10^{-9}$	
X	{ 9,7 ccm 0,1 n. Na ₂ HPO ₄ } { 0,3 ccm 0,1 n. Na ₃ PO ₄ }	$0,98 \cdot 10^{-10}$	
XI	{ 8,6 ccm 0,1 n. Na ₂ HPO ₄ } { 1,4 ccm 0,1 n. Na ₃ PO ₄ }	$1,3 \cdot 10^{-11}$	
XII	0,0102 n. KOH	$1,2 \cdot 10^{-12}$	
XIII	0,104 n. KOH	$1,3 \cdot 10^{-13}$	
XIV	1,38 n. KOH	$2,0 \cdot 10^{-14}$	
XV	6,8 n. KOH (bestleitende)	$5,1 \cdot 10^{-15}$	

Betrachtet man nun die in der Tabelle 4 zusammengestellten Farbreaktionen, so fällt vor allem auf, daß zahlreiche Indikatoren eine ganze Reihe von Umschlägen zeigen, zum Teil allerdings von recht verschiedener Qualität. Die nach Salm sehr deutlichen Umschläge sind durch zwei fette, senkrechte Striche angedeutet, soweit sie nicht in der fettgedruckten Zickzacklinie liegen, welche die Stufenfolge der sehr scharfen Umschläge darstellt. Die Umschläge, die weniger scharf, aber noch brauchbar sind, werden durch einfache, fette, senkrechte Striche markiert. Ordnet man die Farbstoffe nach ihrer Empfindlichkeit gegen Wasserstoffion unter Berücksichtigung nur der schärfsten Umschläge, so erhält man die genannte Zickzacklinie, deren senkrechte Teile gleiche Empfindlichkeiten verbinden. Erscheint in der Stufenfolge ein Indikator erneut mit einer höheren Empfindlichkeit, so sind nur die beiden den betreffenden Umschlag begrenzenden Farbtöne aufgenommen. Es ist somit an der Hand der Tabelle leicht, den für eine bestimmte Säurestufe geeigneten Indikator oder sogar mehrere zu finden.

Salm hat bereits bemerkt [186¹⁾], daß die Umschläge, die bei Salessky als Umschlagspunkte bezeichnet sind, zum Teil sich über mehrere Säurestufen hinziehen. Ferner hob er hervor, daß der Umschlag in manchen Fällen, z. B. beim Cyanin in der Neutralgegend, sehr merklich Zeit braucht, was an die in alkalischer Lösung erfolgende Entfärbung der Salze des Phenolphthaleins erinnert. Hieraus läßt sich ein Einwand gegen die Theorie der Ionenfarben herleiten; auch die zum Teil bedeutende Mannigfaltigkeit der Färbungen, wie sie in besonders hervorragendem Grade das Hämatein zeigt, dürften dieser Theorie erhebliche Schwierigkeiten bieten.

b) Praktische Verwendung der Empfindlichkeitsstufen.

Auch ohne die genaue Kenntnis der Indikatorenempfindlichkeiten, die wir vor allen Dingen den obigen Untersuchungen von Salm verdanken, hat man schon früher versucht, auch solche Vorgänge, bei denen keine annähernd neutrale Reaktion auftritt, wie z. B. die Ab sättigung sehr schwacher Basen mit stärkeren Säuren oder sehr schwacher Säuren bzw. Säurestufen mit starken Basen, unter Verwendung geeigneter Indikatoren zu verfolgen. Mit den gebräuchlichsten Indikatoren — Phenolphthalein, Methylorange und Lackmus — kam man dabei natürlich nicht aus. Versuche der Art rühren von Imbert

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 10, 346 (1904).

und Astruc [139¹⁾], sowie auch von Clowes [22²⁾] her. In systematischer Weise ist die Reihenfolge der Empfindlichkeiten von Indikatoren auch von Scholtz [195³⁾] untersucht worden, der die Verwendbarkeit von Indikatorengemischen studierte, insbesondere auch im Hinblick auf die Möglichkeit, durch den mehrfachen Umschlag in dem Gemisch die Absättigung verschiedener Stufen mehrbasischer Säuren zu erkennen.

Auf Grund ihrer Stufentabelle wiesen nun Salm und Friedenthal darauf hin [190⁴⁾], daß man es in der Hand habe, für jeden beliebigen Sättigungsvorgang zwischen Säuren und Basen den geeigneten Indikator zu finden und mit diesem die betreffende Titration auszuführen; nur muß die Reaktion der „neutralisierten“ Lösung, die ja je nach der Stärke der zu titrierenden Säure oder Base (es ist angenommen, daß die Titration mit einem starken Elektrolyten ausgeführt wird) mehr oder weniger vom wahren Neutralpunkte entfernt im sauren oder alkalischen Gebiete liegen kann, bekannt sein. Ist die Affinitätskonstante des fraglichen Elektrolyten ermittelt, so wird sich in vielen Fällen der Grad der sauren oder alkalischen Reaktion beim Sättigungspunkte quantitativ berechnen lassen. Damit wäre also das wichtige Problem der Acidimetrie und Alkalimetrie für jeden beliebigen Fall gelöst.

Die von Salm [188⁵⁾] angekündigte praktische Durchführung dieses Prinzips scheint jedoch auf Schwierigkeiten gestoßen zu sein; denn jetzt, nach vier Jahren, ist noch keine Mitteilung über diesen Gegenstand erschienen. Das Scheitern dieser Versuche war auch vorauszusehen. So einfach und genau sich auch Titrationsen ausführen lassen, wenn die Absättigung zu einer Lösung führt, deren Reaktion von Neutral nicht allzuweit entfernt ist, so schwierig werden diese Operationen, sobald es sich um stärker hydrolysierte Salze handelt, sobald also nach der Sättigung eine nennenswert saure oder alkalische Lösung resultiert. Denn dann ändert ein weiterer Zusatz von Säure oder Lauge nicht mehr allzuviel an der Reaktion der Flüssigkeit, während in der Gegend des Neutralpunktes auch ein geringer Ueber-schuß an Säure oder Base relativ sehr große Aenderungen hervorbringt.

Eine einfache Ueberlegung läßt dies klar erkennen. Nehmen wir z. B. an, daß eine ziemlich starke Säure mit Natronlauge neutralisiert worden sei, und daß die Reaktion des Salzes tatsächlich

¹⁾ Compt. rend. **130**, 35 (1900).

²⁾ Amer. Journ. Pharm. **76**, 453 (1904).

³⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 549 (1904).

⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **13**, 128 (1907).

⁵⁾ Z. f. physik. Chem. **57**, 500 (1906).

praktisch neutral ist, so beträgt die Konzentration des Wasserstoffions $1 \cdot 10^{-7}$ Normalitäten. Lasse ich nun zu der Mischung, die ein Gesamtvolum von 100 ccm haben möge, nur 0,1 ccm 0,1 n. Lauge im Ueberschuß hinzufießen, so wird dadurch die Lösung für Hydroxylion $1 \cdot 10^{-4}$ n., für Wasserstoffion also $1 \cdot 10^{-10}$ n., d. h. die Reaktion der Lösung verschiebt sich um nicht weniger als drei Säurestufen.

Ganz andere Verhältnisse treten aber bei der Titration wirklich schwacher Säuren ein. Wählen wir als Beispiel die Phosphorsäure, bei der in der Gegend der Absättigung der zweiten und dritten Stufe Messungen der H'-Konzentration von Salm vorliegen, so finden wir folgendes Bild:

Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß 10 ccm 0,1 n. Phosphorsäure mit Natriumhydroxyd in der Weise abgesättigt werden sollen, daß die Base in Portionen von je $\frac{1}{30\,000}$ Mol in festem Zustande zugesetzt wird; auf diese Weise umgehen wir eine Volumänderung und behalten diejenige Konzentration bei, für welche die Messungen von Salm gelten. Die Versuchstemperatur ist ebenfalls die Salmsche, nämlich 18 bis 19°. Daß die praktische Ausführung dieses Versuches wegen technischer Schwierigkeiten nicht gut möglich sein wird, ist hier ja nebensächlich. Jeder Basenzusatz entspricht also $\frac{1}{3}$ ccm einer 0,1 n. Natronlauge. Als Ausgangspunkt wählen wir die Absättigung der zweiten Basizität der Phosphorsäure. Wir haben also im Anfange reines sekundäres Natriumphosphat, das weiterhin in tertiäres Salz verwandelt und noch mit einem Ueberschusse von Lauge versetzt werden soll.

Eine 0,1 n. Lösung von Na_2HPO_4 ist nach den Messungen von Salm für Wasserstoffion $1,3 \cdot 10^{-9}$ n., eine gleichkonzentrierte Lösung von Na_3PO_4 aber $4,3 \cdot 10^{-13}$ n. Ferner hat er, wie schon in der Tabelle 5 mitgeteilt ist, noch Gemische beider Salze in derselben Gesamtkonzentration gemessen und fand für eine Mischung aus 97 Mol.-Proz. des sekundären mit 3 Mol.-Proz. des tertiären Salzes die Wasserstoffionkonzentration zu $0,98 \cdot 10^{-10}$ n., für 86 Mol.-Proz. sekundäres und 14 Mol.-Proz. tertiäres Salz zu $1,3 \cdot 10^{-11}$ n. Wir wollen nun noch die Wasserstoffionkonzentration für zwei weitere Mischungen, und zwar solche von tertiärem Salz mit freier Lauge, berechnen. Der Hydrolysengrad des tertiären Salzes in 0,1 n. Lösung beträgt 42%. Denn da ein Mol. OH' aus einem Mol. Na_3PO_4 gebildet wird, ist die Gesamtsalzkonzentration mit 0,033 m-n. einzusetzen, und die OH'-Konzentration beträgt, wenn man das Ionenprodukt des Wassers bei 18° mit $0,6 \cdot 10^{-14}$ annimmt (Lundén [159] S. 45), 0,014 n. Hieraus be-

rechnet sich ferner die Stärke der dritten Stufe der Phosphorsäure nach der Beziehung: $\frac{\text{Säure} \times \text{Base}}{\text{unzers. Salz}} = \frac{k_w}{k_s}$, worin k_w das Ionenprodukt des Wassers, k_s die Affinitätskonstante der Säure bedeutet: $k_s = 0,6 \cdot 10^{-12}$. Den Hydrolysegrad einer mit wenig überschüssiger Lauge versetzten Phosphatlösung kann man daraus aber bekanntlich nicht ableiten. Dagegen lassen sich die Grenzen angeben, zwischen denen die Hydroxylionkonzentration in einer solchen Lösung liegen muß. Nimmt man an, daß die freie Lauge die Hydrolyse vollkommen beseitigt, so erhält man den unteren Wert, nimmt man an, daß sie die Hydrolyse gar nicht zurückdrängt, den oberen. Beides trifft nicht zu, und die wahre Konzentration des Hydroxylions wird einen mittleren Wert haben.

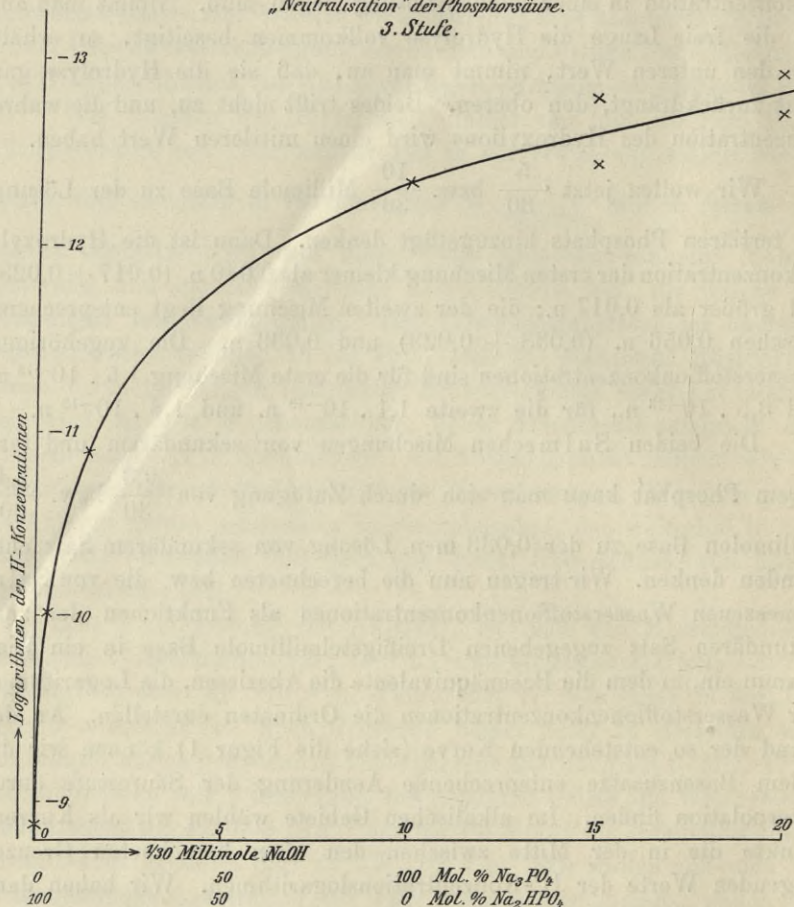
Wir wollen jetzt $\frac{5}{30}$ bzw. $\frac{10}{30}$ Millimole Base zu der Lösung des tertiären Phosphats hinzugefügt denken. Dann ist die Hydroxylionkonzentration der ersten Mischung kleiner als 0,040 n. (0,017 + 0,023) und größer als 0,017 n.; die der zweiten Mischung liegt entsprechend zwischen 0,056 n. (0,033 + 0,023) und 0,033 n. Die zugehörigen Wasserstoffionkonzentrationen sind für die erste Mischung $1,5 \cdot 10^{-13}$ n. und $3,5 \cdot 10^{-13}$ n., für die zweite $1,1 \cdot 10^{-13}$ n. und $1,8 \cdot 10^{-13}$ n.

Die beiden Salmischen Mischungen von sekundärem und tertiärem Phosphat kann man sich durch Zufügung von $\frac{0,3}{30}$ bzw. $\frac{1,4}{30}$ Millimolen Base zu der 0,033 m-n. Lösung von sekundärem Salz entstanden denken. Wir tragen nun die berechneten bzw. die von Salm gemessenen Wasserstoffionkonzentrationen als Funktionen der zum sekundären Salz zugegebenen Dreißigstelmmillimole Base in ein Diagramm ein, in dem die Basenäquivalente die Abszissen, die Logarithmen der Wasserstoffionkonzentrationen die Ordinaten darstellen. An der Hand der so entstehenden Kurve (siehe die Figur 1) können wir die jedem Basenzusatze entsprechende Aenderung der Säurestufe durch Interpolation finden. Im alkalischen Gebiete wählen wir als Kurvenpunkte die in der Mitte zwischen den oben berechneten Grenzen liegenden Werte der H⁺-Konzentrationslogarithmen. Wir haben dann zur Konstruktion der Kurve sechs Punkte, so daß der Kurvenverlauf wohl mit ziemlicher Annäherung den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen wird. Im übrigen macht eine kleine Abweichung für das, was demonstriert werden soll, nichts aus. Mit Hilfe der Interpolation ergibt sich nun die in der Tabelle 6 wiedergegebene Abhängigkeit der Säurestufe von dem Basenzusatze.

Man erkennt sofort, daß gerade in der kritischen Gegend, also beim Basenzusatz 10, die Veränderung der H^+ -Konzentration durch je $\frac{1}{30}$ Millimol Base sehr gering ist, nämlich nur etwa 0,1, jenseits des Sättigungspunktes sogar bald nur noch etwa 0,05 Zehnerpotenzen. Würde man die Kurve durch die oben genannten Grenzkonzentrationen

Fig. 1.

„Neutralisation“ der Phosphorsäure.
3. Stufe.



bei den „alkalischen“ Lösungen legen, so ändert sich an dem Resultat nichts Wesentliches. Bedenkt man nun, daß der jedesmalige Basenzusatz $\frac{1}{3}$ ccm 0,1 n. Natronlauge entspricht, und daß sich das Bild bei einer wirklichen Titration gegenüber dem hier angenommenen theoretischen Falle nur noch erheblich ungünstiger gestalten muß wegen

Tabelle 6.

$\frac{1}{30}$ Millimole NaOH	Log. der H ⁺ -Konzentration	H ⁺ -Konzentration
0	— 8,89	1,3 · 10 ⁻⁹
1	— 10,64	2,3 · 10 ⁻¹¹
2	— 11,14	7,2 · 10 ⁻¹²
3	— 11,41	3,9 · 10 ⁻¹²
4	— 11,64	2,3 · 10 ⁻¹²
5	— 11,81	1,5 · 10 ⁻¹²
6	— 11,94	1,1 · 10 ⁻¹²
7	— 12,08	8,5 · 10 ⁻¹³
8	— 12,18	6,6 · 10 ⁻¹³
9	— 12,28	5,2 · 10 ⁻¹³
10	— 12,37	4,3 · 10 ⁻¹³
11	— 12,43	3,7 · 10 ⁻¹³
12	— 12,485	3,3 · 10 ⁻¹³
13	— 12,54	2,9 · 10 ⁻¹³
14	— 12,59	2,6 · 10 ⁻¹³
15	— 12,64	2,3 · 10 ⁻¹³
16	— 12,69	2,0 · 10 ⁻¹³
17	— 12,73	1,85 · 10 ⁻¹³
18	— 12,77	1,7 · 10 ⁻¹³
19	— 12,81	1,55 · 10 ⁻¹³
20	— 12,85	1,4 · 10 ⁻¹³

des Fortschreitens der Hydrolyse mit der Verdünnung und der geringeren Wirksamkeit der Zusätze gleicher Mengen Base in Form einer Lösung, so wird man die Aussichten für eine genaue Titration in stark hydrolysierter Lösung auch bei Auswahl eines Indikators von sonst geeigneter Empfindlichkeit für recht ungünstig ansehen müssen.

Nun sind allerdings die Salmischen Säurestufen ziemlich weit voneinander entfernt, und bei einigen besonders scharfen Umschlägen lassen sich vielleicht noch einige Zwischenstufen einschieben, wodurch ein Gewinn für die Genauigkeit der Titration erzielt werden würde; aber bei nur qualitativer Beurteilung des Farbtones mit dem Auge wird hier sehr bald eine Grenze erreicht sein. Weiter wird man voraussichtlich mit der quantitativen Kolorimetrie, wie sie Salm und andere Forscher zu anderen Zwecken angewandt haben, kommen, desgleichen mit Intensitätsmessungen im Absorptionsspektrum. Ob sich aber dann die Untersuchung so einfach gestalten lassen wird, daß die Maßanalyse unter diesen Umständen nicht gerade ihren Hauptvorzug, die Schnelligkeit und Einfachheit, verliert, muß doch sehr bezweifelt werden.

Ein sehr anschaulicher Versuch zur Demonstration der verschiedenen Empfindlichkeit von Indikatoren rührt von Nernst [178 ¹⁾] und Handa [51 ²⁾] her. Verseift man einen Ester mit schwacher Lauge, so wird mit fortschreitender Reaktion der Alkalititer der Lösung immer schwächer, um weiterhin nach Passierung des Neutralpunktes einer sauren Reaktion Platz zu machen, die sich in dem Maße verstärkt, wie sich der Ester mit dem Wasser umsetzt. Die Hydrolyse der Ester erfolgt nun in der Regel in der Nähe des Neutralpunktes sehr träge, so daß die Reaktion nach der Neutralisation der im Anfange vorhandenen Base praktisch zum Stillstande kommt. Eine Ausnahme macht Methylformiat, dessen Zersetzungsgeschwindigkeit auch in dem fraglichen Gebiete genügend groß ist, so daß sich dieser Stoff zu einer kinetischen Vergleichung der Indikatorenempfindlichkeit eignet. Fügt man nämlich zu verschiedenen Proben der gleichen Mischung von Ester, Wasser und einer Spur Lauge verschiedene Indikatoren, so werden zunächst alle die für alkalische Lösungen charakteristische Farbe zeigen. Im Verlaufe der Reaktion schlägt dann zuerst derjenige Indikator um, dessen Empfindlichkeit gegen Wasserstoffion am größten ist, und die anderen schließen sich an in der Reihenfolge ihrer Empfindlichkeiten, wie leicht einzusehen ist. So ist qualitativ die Ordnung der folgenden Stoffe nach fallenden Empfindlichkeiten: Phenolphthalein, Lackmus, Cyanin, p-Nitrophenol, Methylorange. Wie man sieht, stimmt die Reihenfolge genau mit der aus der Tabelle 4 hervorgehenden überein. Aber auch zu quantitativen Bestimmungen läßt sich die Methode von Nernst und Handa benutzen. Kennt man nämlich die Wasserstoffionkonzentration beim Umschlage einiger Indikatoren, so kann man dieselbe Größe für andere hieraus berechnen, indem man die bis zum Umschlage vergehende Zeit als Funktion der H⁺-Konzentration beim Umschlage darstellt. Wenn man die Logarithmen der Reaktionszeiten als Abszissen und die Logarithmen der Wasserstoffionkonzentrationen als Ordinaten in ein Koordinatensystem einträgt, so erhält man eine gerade Linie. Hat man also z. B. durch Prüfung einiger Indikatoren von bekannter Empfindlichkeit die Zeit-Säurestufenfunktion festgelegt, so läßt sich für einen Indikator mit noch unbekannter Umschlagsacidität dieser Wert sofort graphisch interpolieren, falls er innerhalb des gemessenen Intervalles liegt. So konnte aus den Empfindlichkeitsmessungen von Fels (siehe Tabelle 3) die H⁺

¹⁾ Ber. 42, 3178 (1909).

²⁾ Ber. 42, 3179 (1909).

Konzentration für das bisher noch nicht untersuchte Methylrot (siehe Rupp und Loose [184¹]) und auch für das Cyanin beim Umschlage bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 7.

50 ccm Wasser, 4 Tropfen 0,2 n. Barytwasser, 2 Tropfen Indikatorlösung und 1,0 ccm Methylformiat. Temperatur 14 °.

Indikator	Farbe beim Umschl.	Reaktionszeit Minuten	[H ⁺] nach Fels Normal.	[H ⁺] nach Handa Normal.
Phenolphthalein . . .	farblos	0,133	} 10 ^{-7,8} rot 10 ^{-7,5} farblos }	—
Lackmus	violett	1,25		10 ^{-6,95} Mischf.
Methylrot	gelb (erste Aend.)	4	—	10 ^{-6,7}
"	Mischfarbe	10,2	—	10 ^{-6,4}
Cyanin	farblos	13	—	10 ^{-6,3}
p-Nitrophenol . . .	farblos	31,2	10 ^{-6,1} farblos	—

Der für das Cyanin gefundene Wert ist von der Größe, welche die Salmische Empfindlichkeitstabelle verlangt; es ist darum anzunehmen, daß auch das Methylrot die nach der kinetischen Methode ermittelte Empfindlichkeit besitzt.

Einen für die maÑanalytische Praxis beachtenswerten Vorschlag zur Verbesserung der Deutlichkeit von Umschlägen bei zweifarbigen Indikatoren verdanken wir Luther [162²]) (vgl. auch Kirschnick [146³])). Indigschwefelsaures Natron ist in saurer Lösung blau, in alkalischer gelb. Setzt man nun etwas von diesem Stoffe zu einer mit Methylorange gefärbten Basenlösung, welche Karbonat enthält, so ist die Flüssigkeit, solange sie noch deutlich alkalisch ist, rein gelb und geht beim Titrieren mit Säure durch Grün und Grau (letzteres erscheint in verdünnter Lösung praktisch als farblos) in Violett über. Die Farblosigkeit tritt auf, wenn gerade alle Kohlensäure in Freiheit gesetzt ist, und gestattet eine sehr genaue Titration, so daß man die sonst bei der MaÑanalyse karbonathaltiger Laugen erforderliche Vergleichslösung von Methylorange + Kohlensäure entbehren kann.

¹) Ber. 41, 3905 (1908).

²) Chem.-Ztg. 31, 1172 (1907).

³) Chem.-Ztg. 31, 960 (1907).

c) Affinitätsmessungen mit Hilfe von Indikatoren.

Die Tatsache, daß der Farbton einer Indikatorlösung von der Konzentration des H^+ - bzw. OH^- -Ions in gesetzmäßiger Weise abhängt, ist zur Messung der Affinitätskonstanten von Säuren und Basen benutzt worden.

Veley [213¹⁾] verfuhr in der Weise, daß er die Farbstärke einer $2,5 \cdot 10^{-5}$ m-n. Lösung von Methylorangesäure (Helianthin) im Kolorimeter mit derjenigen verglich, welche dieselbe Lösung nach Zusatz bestimmter Mengen fremder Säuren zeigte. Er fügte zu der in dem einen Rohre des Kolorimeters befindlichen Helianthinlösung, ohne daß dadurch praktisch die Höhe der Flüssigkeitssäule verändert wurde, gemessene kleine Mengen der zu untersuchenden Säure und bestimmte dann, welche Schichtdicke der reinen Helianthinlösung der Versuchsmischung kolorimetrisch äquivalent war. Hierbei ging er von der Annahme aus, daß das Helianthin in ungespaltenem Zustande (bzw. im Zustande eines inneren Salzes) rot, im ionisierten Zustande aber gelb sei. Die Intensität der roten Komponente der Mischfarbe muß dann mit dem Säurezusätze steigen, und man hat in der Schichtdicke der kolorimetrisch gleichwertigen reinen Indikatorlösung ein Maß für die Ionisationsbeeinflussung durch die fremde Säure und damit ein Mittel zur Beurteilung ihrer Stärke. Eine absolute Messung der Säurekonstanten ist freilich auf diesem Wege nicht möglich, wenn nicht die Ionisationsverhältnisse der rein wäßrigen Helianthinlösung bekannt sind. Dagegen ist eine Vergleichung der Stärken der verschiedenen Säuren möglich, und die Reihenfolge stimmte im allgemeinen mit der der Affinitätskonstanten aus dem Leitvermögen überein.

Ein anderes Verfahren zur Affinitätsmessung ist von Salm angewandt worden [189²⁾]. Er versetzte Lösungen der zu untersuchenden Säuren von bekannter Konzentration mit geeigneten Indikatoren (Dimethylaminoazobenzol, Methylorange oder Tropäolin 00) und verglich die dadurch entstehende Färbung mit den in seiner Empfindlichkeitstabelle der Indikatoren (siehe oben) enthaltenen Farbtönen. Die Zehnerpotenz der H^+ -Konzentration ergibt sich daraus unmittelbar. Durch systematisches Aufsuchen derjenigen Säurezwischenstufe (mit Salzsäure angemessener Konzentration), welche mit der Versuchslösung gleichen Farbenton hat, wird dann die Konzentration des Wasserstoffions genau

¹⁾ Z. f. physik. Chem. **57**, 147 (1907).

²⁾ Z. f. physik. Chem. **63**, 83 (1908).

ermittelt. Die Genauigkeit beträgt etwa ein Hundertstel der Säurestufe. Die Messungsergebnisse sind vorzüglich: die gefundenen Affinitätskonstanten stimmen mit den aus der Leitfähigkeit hergeleiteten sehr gut überein. Da die Messungen zum Teil in schon recht sauren Lösungen (bis mehr als 0,01 n.) ausgeführt wurden, so ist zu hoffen, daß auch im Falle stark hydrolysierter Salze der Absättigungspunkt kolorimetrisch gefunden werden kann, worauf oben ja bereits hingewiesen wurde; doch kann man dieses Verfahren natürlich nicht mehr als eine gewöhnliche Titration bezeichnen.

Es sei noch erwähnt, daß die Prüfung von Lösungen von berechenbarer Säure- oder Alkalikonzentration in der Nähe der Empfindlichkeitsgrenze mancher Indikatoren das nach der Empfindlichkeitstabelle zu erwartende Resultat gehabt hat. So färbt sich eine 0,1 n. Natriumacetatlösung mit Phenolphthalein bei Zimmertemperatur sehr deutlich rot, während eine 0,1 m-n. Natriumbikarbonatlösung eine Rosafärbung gibt, die gerade noch an der Grenze der Wahrnehmbarkeit steht, wie bereits Küster [151¹⁾] im Gegensatz zu damals geltenden Ansichten nachweisen konnte, und wie neuerdings von Mc Coy [24²⁾] auf Grund ausführlicher kolorimetrischer Versuche bestätigt worden ist. Die genannte Acetatlösung ist bei einem Hydrolysegrade von rund 0,01 % (Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 184 [1893]) für $\text{OH}' 1 \cdot 10^{-5}$ n., was Mc Coy durch quantitative Kolorimetrie als tatsächlich erfüllt nachwies. Die Bikarbonatlösung ist dagegen nur $3 \cdot 10^{-6}$ n. für OH' , also nahe an der Empfindlichkeitsgrenze des Phenolphthaleins ($1 \cdot 10^{-6}$ n. OH') (Mc Coy). Die entsprechenden Säurestufen sind $0,6 \cdot 10^{-9}$ n. (Acetat) und $0,2 \cdot 10^{-8}$ n. (Bikarbonat). Die Rosafärbung des Phenolphthaleins tritt zwischen $1 \cdot 10^{-8}$ und $1 \cdot 10^{-9}$ n. H' auf, die Rotfärbung zwischen $1 \cdot 10^{-9}$ und $1 \cdot 10^{-10}$, wie ein Blick auf die Tabelle 4 lehrt. In ähnlicher Weise ergibt sich die Verfärbung des Methylorange mit gesättigter Kohlensäurelösung (Küster [151³⁾]) als Konsequenz der H' -Konzentration dieser Lösung, für die sich bei einer Konzentration der Kohlensäure von $\frac{1}{30}$ m-n. und einer Affinitätskonstante von $3 \cdot 10^{-7}$ in bekannter Weise ein Wert von $1 \cdot 10^{-4}$ n. berechnet. Auch hier bewährt sich also die Brauchbarkeit der Empfindlichkeitstabelle der Indikatoren (vgl. auch: Wagner [220⁴⁾], Winkelblech [223⁵⁾]).

1) Z. f. anorg. Chem. **13**, 144 (1897).

2) Amer. Chem. Journ. **29**, 437 (1903).

3) Z. f. anorg. Chem. **13**, 139 (1897).

4) Z. f. anorg. Chem. **27**, 143 (1901).

5) Z. f. physik. Chem. **36**, 573 (1901).

d) Temperatur und Indikatorenempfindlichkeit.

Ueber die Verwendbarkeit von Indikatoren bei höheren Temperaturen findet man schon bei Glaser nähere Angaben [40, S. 28]. Jedoch steht eine systematische Untersuchung über diesen Gegenstand, etwa in der Art der Salmischen Empfindlichkeitsmessungen, noch aus. Die praktische Bedeutung dieser Frage ist allerdings auch nicht besonders groß, da acidimetrische Titrationsen in der Wärme kaum vorkommen oder sich in der Regel umgehen lassen. Von theoretischem Gesichtspunkte hat die Kenntnis des Verhaltens von Indikatoren in warmen Flüssigkeiten jedoch insofern Bedeutung, als sich ein Zusammenhang mit der Stärke der Indikatoren als Säuren oder Basen vorhersehen läßt, falls man die Ostwaldsche Auffassung der Indikatorenwirkung, natürlich in der den neueren Forschungsergebnissen angepaßten Form, zugrunde legt. Denn da mit steigender Temperatur die Ionisation des Wassers eine sehr bedeutende Steigerung erfährt (von 25° bis 100° steigt das Ionenprodukt auf rund das 50fache), muß die Hydrolyse von Indikatrorsalzen sehr merklich fortschreiten, wenn man zum Sieden erhitzt, und die Empfindlichkeit dadurch eine Beeinflussung erfahren. Umfassende, planmäßige Untersuchungen über diesen Gegenstand liegen bis jetzt nicht vor. Aus der Messung der Hydrolysenkonstante von Indikatrorsalzen in Abhängigkeit von der Temperatur könnte man den Temperaturkoeffizienten der Affinitätskonstante von Indikatoren ableiten, was zur Prüfung gewisser Schlüsse hinsichtlich der Natur der Farbänderung bei Indikatoren wünschenswert wäre (siehe oben S. 314).

Einige hierher gehörende Beobachtungen hat Schoorl [197¹⁾] mitgeteilt. Er fand, daß manche Indikatoren in Lösungen, in denen sie gerade die Uebergangsfarbe zeigen, beim Erhitzen einen Farbumschlag durchmachen, während andere sich als nicht veränderlich erwiesen. Unverändert blieben Lackmus, Rosolsäure und Curcumin; Phenolphthalein²⁾ schlug aus Rosa in Farblos um, Tropäolin 000 aus Orange in Gelb, p-Nitrophenol aus Hellgelb in intensiv Gelb, Lacmoid aus Violett in Blau, Kongorot aus Violett in Rot, endlich Methylorange²⁾ aus Orange in Gelb. Das Verhalten des Phenolphthaleins³⁾ und des

¹⁾ Chem. Weekbl. 3, 719, 771, 807 (1906).

²⁾ Dasselbe fand hier auch Bonnema [12].

³⁾ Siehe auch Hirsch [135].

Tropäolin 000 ist das für schwache Indikatorsäuren zu erwartende. Beider Salze werden infolge des Ansteigens der Wasserstoffionkonzentration um rund $1\frac{1}{2}$ Säurestufen (wenn man die Konzentration des in merklichem Ueberschusse in den fraglichen Lösungen vorhandenen OH' als praktisch konstant ansieht) stärker hydrolysiert, und es treten die der höheren Säurestufe entsprechenden Farben auf. Bei Lackmus zieht sich der Umschlag über mehr als eine Säurestufe hin; daher dürfte die in der nahezu neutralen Flüssigkeit anzunehmende Steigerung der Säurestufe um knapp eine Zehnerpotenz von $[\text{H}^+]$ schwer zu beobachten sein. Rosolsäure ist vermutlich nicht schwach genug, daß die Beförderung der Hydrolyse in ihrem Falle zum deutlichen Umschlage ausreicht. Bei Kongorot und Lacmoid ist die Säurekonzentration der Lösung mit Uebergangsfarbe schon so groß, daß eine nennenswerte Verschiebung der Säurestufe nicht eintritt. Rein nach der Säurestufentabelle sollte man also keine Farbänderung erwarten. Es ist aber zu beachten, daß diese beiden Farbstoffe nicht Indikatorsäuren, sondern Indikatorbasen sind, deren Salze durch die Wirkung des Hydroxylions gespalten werden. Hier kommt es also auf die Verschiebung der $[\text{OH}']$ -Stufe an, und diese ist im Falle des Kongorot und des Lacmoid etwa ebenso stark wie die der Säurestufe beim Phenolphthalein, also zur deutlichen Wahrnehmung der Veränderung sicher ausreichend, besonders beim Kongorot mit seinem scharfen Umschlage aus Blau in Rot. Beim Methylorange liegen kompliziertere Verhältnisse vor, auf die erst später eingegangen werden soll; faßt man es als Base auf (Salz rot), so fügt es sich der allgemeinen Gesetzmäßigkeit. Sehr auffallend ist das Verhalten des p-Nitrophenols, das gerade das entgegengesetzte Bild zeigt, als erwartet werden sollte: die Gelbfärbung müßte eigentlich zurückgehen, weil die Hydrolyse des Salzes infolge der Erwärmung fortschreitet. Hier liegt also scheinbar ein Widerspruch gegen die Konsequenzen der Indikatorenwirkung im Sinne der ursprünglichen Ostwaldschen Theorie vor. Dieser Widerspruch klärt sich jedoch auf durch die Beobachtung, daß die Farbvertiefung der Nitrophenolsalze beim Erwärmen ihrer wäßrigen Lösung mit der Ionisation offenbar nichts zu tun hat; denn die freien Nitrophenole, die in Lösung dasselbe Verhalten zeigen, vertiefen ihre Farbe auch im festen Zustande mit steigender Temperatur (vgl. auch Hantzsch [61¹⁾]). Die Angabe, daß der beim Wiederabkühlen eintretende Farb-

¹⁾ Ber. 39, 1087 (1906).

rückgang Verzögerungen erleide (Hirsch [136¹⁾]), beruht auf einem Irrtum (Hantzsch [61²⁾, 65³⁾]).

e) Affinitätskonstanten von Indikatoren.

Die Messung von Affinitätskonstanten an Indikatoren besitzt ein besonderes Interesse, weil nach der Ostwaldschen Auffassung der Indikatorenwirkung die Stärke der Indikatoren in engstem Zusammenhange mit ihrer Brauchbarkeit steht. Nur ein schwacher Elektrolyt ist danach auch ein empfindlicher Indikator, weil andernfalls die Ueberführung einer Indikatorsäure durch Wasserstoffion in praktisch vollkommen ungespaltenen Zustand noch nicht durch den bei der Titration zulässigen Ueberschuß an Säure bewirkt werden würde. Das gleiche gilt sinngemäß für das Verhalten von Indikatorbasen gegenüber Hydroxylion. Man hat in der Affinitätsmessung also ein Mittel in der Hand, um die Richtigkeit der auf die chemische Massenwirkung gegründeten Auffassung von der Betätigung der Indikatoren zu prüfen.

Wenn auch als Indikatoren weder starke Säuren noch starke Basen Verwendung finden können, so ist doch auch unter den schwachen Elektrolyten noch eine beträchtliche Abstufung möglich, und für die allerschwächsten und die etwas stärkeren Indikatoren wird man verschiedene Methoden der Affinitätsmessung heranziehen. Für nicht allzu schwache kann die gewöhnliche Leitfähigkeitsmethode benutzt werden; ihre Anwendung ist aber sehr beschränkt, da es sich in den meisten Fällen um sehr kleine Affinitätskonstanten handelt. Methylorange wurde hinsichtlich seiner Säurefunktion auf diesem Wege von Winkelblech untersucht [223⁴⁾]. Für sehr schwache Elektrolyte kann man sich der Methoden zur Bestimmung der Hydrolyse von Salzen bedienen. Es kann entweder auch hier die Leitfähigkeit gemessen oder der Hydrolysegrad aus reaktionskinetischen Ergebnissen abgeleitet werden. (Näheres hierüber bei Lundén [159⁵⁾].) Manche Stoffe sind für beide Arten von Verfahren (Leitfähigkeit und Hydrolyse) geeignet. Endlich kommen noch kolorimetrische Verfahren in Frage. Wenn bei den Indikatoren Ionisation und Farbänderung Hand in Hand gehen, so muß sich die Affinitätskonstante aus dem

¹⁾ Ber. **36**, 1898 (1903).

²⁾ Ber. **39**, 1093 (1906).

³⁾ Ber. **39**, 3072 (1906).

⁴⁾ Z. f. physik. Chem. **36**, 572 (1901).

⁵⁾ S. 20 u. f.

Farbgrade bestimmen lassen. Das kann auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen erfolgen. Einmal kann man bei einfarbigen Indikatoren die Farbintensität als Maß des ionisierten oder des ungespaltenen Stoffes ansehen, je nachdem, welche Form die farbige ist, bei zweifarbigen analog die Intensität der beiden Komponenten in der Mischung. Die direkte Beobachtung der Indikatorsäure bzw. -base selbst wird hier in der Regel ausscheiden müssen, da es sich um zu schwache Elektrolyte handelt. Dagegen führt die Messung an den hydrolysierten Salzen zum Ziele (also gerade wie bei der Messung der Leitfähigkeit). Es wird die Farbintensität (bzw. die Intensität der einen Farbkomponente) in einer Lösung von bekannter H^+ - oder OH^- -Konzentration mit der Intensität einer Lösung verglichen, in der durch einen großen Ueberschuß des fraglichen Ions (bei Indikatorsäuren natürlich OH^- , bei Indikatorbasen H^+) praktisch vollkommene Salzbildung bewirkt worden ist. Die Messung geschieht kolorimetrisch oder spektroskopisch (Absorptionskoeffizient). Zur Herstellung der Versuchslösung wählt man zweckmäßig Systeme, in denen man ein wohlbekanntes Spaltungsgleichgewicht in weiten Grenzen verschieben kann (z. B. NH_4OH in Mischung mit NH_4Cl). Zweitens läßt sich aus dem Spaltungsgleichgewichte folgendes Prinzip ableiten. Wenn in der Spaltungsgleichung

$$\frac{\gamma^2}{1 - \gamma} = K \cdot v$$

der Ionisationsgrad $\gamma = 0,5$ wird, so ist K numerisch gleich

$$\frac{0,5}{v} = \frac{\gamma}{v}$$

Sucht man also diejenige Indikatorlösung auf, in der die Farbintensität im Falle der Einfarbigkeit halb so groß ist wie in einer an Indikator gleich konzentrierten Lösung mit vollständiger Ionisation (großer Ueberschuß von Säure oder Base, wie oben), so ist $\gamma = 1 - \gamma$, und $[H^+]$ bei einem sauren Indikator (ebenso $[OH^-]$ bei einem basischen) gleich K , denn

$$\frac{[\text{Anion}] \cdot [H^+]}{[\text{ungesp. Indik.}]} = K \quad \text{oder} \quad \frac{[\text{Kation}] \cdot [OH^-]}{[\text{ungesp. Indik.}]} = K.$$

Da aber $[\text{Anion}]$ bzw. $[\text{Kation}] = [\text{ungesp. Indik.}]$ sein soll, folgt auch für nicht rein wäßrige Lösung des Indikators, also Ueberschuß von Säure oder Base (das wird bei der Schwäche der Indikatoren und der dadurch bedingten Hydrolyse die Regel sein),

$$K = [H^+] \quad \text{bzw.} \quad K = [OH^-];$$

d. h. mißt man in einer solchen Lösung die Konzentration des Wasserstoff- bzw. Hydroxylions, so ist die Affinitätskonstante dieser Konzentration numerisch gleich. Für zweifarbige Indikatoren ist die Bedingung $\gamma = 1 - \gamma$ erfüllt, wenn sie gerade die Mittelfarbe haben, d. h. wenn die Farbe diejenige ist, die man durch Hintereinanderschalten gleicher Schichtdicken von Lösungen mit ganz ionisiertem und ganz ungespaltenem Indikator derselben Konzentration und Gesamtschichtdicke erhält. Diese einfache und elegante Methode ist von Salm (auf Vorschlag von Friedenthal) angewandt worden [188¹⁾]. Die H'- und damit auch die OH'-Konzentration wurde durch Gaskettenmessung ermittelt. Die Vermutung von Hildebrand [133²⁾], daß die nach diesem Verfahren bestimmten Werte, die von den nach anderen Methoden gemessenen zum Teil erheblich abweichen, durch eine Ungenauigkeit entstellte sind, dürfte kaum stichhaltig sein; die vorhandenen Abweichungen finden vielmehr auf ganz andere Weise eine befriedigende Erklärung, wie weiter unten gezeigt werden wird. In der Tabelle 8 findet sich eine Zusammenstellung von Indikatorenkonstanten, die nach den verschiedenen Methoden gewonnen sind.

Zu der Tabelle 8 ist zu bemerken, daß Mc Coys Wert für Phenolphthalein abweichend von der Berechnung des Autors [25³⁾] festgestellt ist. Nach den Untersuchungen von Wegscheider [221⁴⁾] ist nämlich das Phenolphthalein, was auch auf rein chemischem Wege sichergestellt ist (Meyer und Spengler [167⁵⁾]), eine zweibasische Säure gegenüber mäßigen Ueberschüssen von Alkali; ihre Affinitätskonstante erscheint wegen der zu vermutenden größeren Stärke der ersten Stufe zunächst etwas größer, wenn kein nennenswerter Ueberschuß über zwei Aequale⁶⁾ Base pro Mol des Indikators angewandt wird, behält aber in stärker alkalischen Lösungen einen so ziemlich sich gleich bleibenden, niederen Wert. Mit Rücksicht darauf ist die Konstante für die Versuche von Mc Coy hier ebenfalls nur aus den Beispielen mit erheblichem Alkaliüberschusse berechnet worden. Das gleiche war für die Versuche von Hildebrand bereits vom Autor ausgeführt worden. Ferner ist der Basenwert für Helianthin von Salm selbst nicht in Frage gezogen worden, offenbar in der An-

¹⁾ Z. f. physik. Chem. **57**, 488 (1906).

²⁾ Z. f. Elektrochem. **14**, 353 (1908).

³⁾ Amer. Chem. Journ. **31**, 511 (1904).

⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **14**, 511 (1908). ⁵⁾ Ber. **38**, 1318 (1905).

⁶⁾ Aequal = Grammäquivalent (entsprechend Mol = Grammmolekel).

Tabelle 8.

Indikatoren	Aff.-Konst.	Temp.	Methode	Autor
a) Säuren				
Methylorange (Helianthin)	ca. 3	10^{-5}	25°	Leitfähigkeit dir. Winkelblech [223]
"	4,6	10^{-4}	18°	Kolor. ($\gamma = 0,5$) Salm [188]
p-Nitrophenol	1,2	10^{-7}	25°	Leitfähigkeit dir. Bader ¹⁾
"	0,96	10^{-7}	25°	" " Hantzsch [54]
"	0,45	10^{-7}	25°	Hydrolyse kinet. " [54]
"	0,7	10^{-7}	25°	Hydrolyse Leitf. Lundén [159]
"	2,3	10^{-7}	18°	Kolor. ($\gamma = 0,5$) Salm [188]
Rosolsäure	1,1	10^{-8}	18°	" " " [188]
Alizarin	0,88	10^{-8}	18°	" " " [188]
Phenolphthalein	1,3	10^{-10}	25° ?	Hydrol. kolor. Mc Coy [25]
"	1,7	10^{-10}	25°	(Hydrol. spektr.) (Absorpt.-Koeff.) Hildebrand [133]
"	1,76	10^{-10}	23°	Hydrol. kolor. Wegscheider [221]
"	8,0	10^{-10}	18°	Kolor. ($\gamma = 0,5$) Salm [188]
b) Basen				
Cyanin	4,2	10^{-6}	18°	Kolor. ($\gamma = 0,5$) Salm [188]
Dimethylaminoazobenzol	0,9	10^{-11}	18°	" " " [188]
"	klein		25°	Hydrol. Leitf. Winkelblech [223]
Helianthin	sehr klein		25°	" " " [223]
"	1,3	10^{-11} ?	18°	Kolor. ($\gamma = 0,5$) Salm [188]

nahme, daß dieser Stoff nur eine Säurefunktion besitzt. Beide Werte, Säurewert und Basenwert, sind aus derselben Messung hergeleitet. Hier ergeben sich aber Unzutraglichkeiten, da Helianthin ein amphoterer Elektrolyt ist, und die Methode von Salm versagen muß. Doch kann darauf erst später eingegangen werden. Die Werte von Salm liegen, soweit dieselben Stoffe auch nach anderen Methoden untersucht worden sind, stets bedeutend höher, als die entsprechenden anderer Autoren, zum Teil um eine Zehnerpotenz. Diese auffallende Erscheinung erklärt sich aus der in einem der nächsten Abschnitte zu behandelnden Neutralsalzwirkung, die gerade bei Salm eintreten mußte. Im übrigen ist die Uebereinstimmung der nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Werte befriedigend zu nennen.

¹⁾ Z. f. physik. Chem. 6, 297 (1890).

Wie man sich durch einen Ueberblick über die Konstantenwerte und die Tabelle 4 überzeugen kann, ist das Verhalten der Indikatoren hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit so, wie man es nach ihrer Stärke als Säuren oder Basen zu erwarten hat. Die Ostwaldsche Theorie besteht also zum mindesten für einen Teil der Indikatoren zu Recht, wenigstens was die Einführung der chemischen Massenwirkung zur Erklärung der Indikatorenwirkung betrifft.

Hinsichtlich des Salmischen Phenolphthaleinwertes ist noch zu bemerken, daß seine Methode hier schon wegen der Zweiwertigkeit (vgl. hierzu auch Euler [31¹⁾]) des Indikators versagen muß, da sie sich auf Ueberlegungen gründet, die nur für binäre Elektrolyte gelten.

f) Einfluß fremder Stoffe auf die Empfindlichkeit von Indikatoren.

Aenderung des Lösungsmittels.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Indikatorenfarbe im Sinne der Ostwaldschen Theorie mit der Ionisation zusammenhängt, hat Waddell [217²⁾] den Einfluß nicht oder nur schwach ionisierender Lösungsmittel auf die Farbe von Indikatoren untersucht. Er fand, daß Salze der Indikatoren mit schwachen Basen oder Säuren durch derartige Zusätze zur wäßrigen Lösung in dem von der genannten Theorie verlangten Sinne beeinflusst werden, während bei Ueberschuß starker Säuren oder Basen der Einfluß nicht merklich ist. Die untersuchten Indikatoren waren Fluorescein, Cyanin, p-Nitrophenol, Phenolphthalein, Methylorange, Korallin, Phenacetolin, Lacmoid und Curcumin.

Wesentlich zu gleichartigen Resultaten kommt Scholtz [195³⁾]. Er findet, daß bei Alkoholzusatz Methylorange und Tropäolin 00 nach Gelb umschlagen, Kongorot nach Rot, was mit der Betätigung dieser Stoffe als Basen in Einklang stehen würde. Ferner wird durch Aether trotz seiner ziemlich geringen Löslichkeit in Wasser Tropäolin 00 in demselben Sinne beeinflusst, desgleichen auch Phenolphthalein in derselben Richtung wie durch Alkohol verfärbt (Umschlag in Farblos), während Aether auf Methylorange und p-Nitrophenol (also die stärkere Base bzw. Säure) keinen erkennbaren Einfluß ausübt.

Für das Verhalten des Phenolphthaleins in sehr starkem Alkohol

¹⁾ Arkiv f. Kemi etc. **3**, Nr. 21, 1 (1909).

²⁾ Chem. News **77**, 131 (1898).

³⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 550 (1904).

liegen Angaben von Hirsch [135¹⁾] und von Schmatolla [194²⁾] vor. Danach werden schwach alkalische Lösungen dieses Stoffes durch viel Alkohol stärker beeinflusst als stärker alkalische, was mit Waddells Erfahrungen übereinstimmt. Ferner wird beim Erhitzen eine stark alkoholische Lösung intensiver rot, während eine wäßrige Lösung bei gleicher Behandlung im Gegensatze dazu verblaßt. Dasselbe fand Cohn [23³⁾]. Auch diese Erscheinung läßt sich nach Ostwald erklären: Fortschreiten der Hydrolyse in wäßriger, Ausbleiben der Hydrolyse und damit auch ihrer Zunahme in alkoholischer Lösung; in letzterer müßte dann bei höherer Temperatur das Phenolphthalein eine stärkere Säure sein, was durchaus möglich ist. Wahrscheinlich kommt aber vor allem noch ein Rückgang der durch Alkohol bewirkten Gleichgewichtsverschiebung in Frage (s. weiter unten).

Der starke Einfluß des Alkohols besonders auf relativ schwach alkalische Phenolphthaleinlösungen ergibt sich auch aus den Beobachtungen von Meyer und Spengler [166⁴⁾]; im Hinblick darauf muß man bei den Versuchen von Wegscheider [221⁵⁾] am Phenolphthalein, die in Mischungen gleicher Volumina Wasser und Alkohol angestellt wurden, für schwächer alkalische Lösungen diesen Einfluß in Rechnung stellen. Wahrscheinlich liegt hierin der Grund, weshalb sich für die erste Stufe des Phenolphthaleins mit großer Wahrscheinlichkeit die Annahme eines farblosen Anions herleiten läßt. Weitere Untersuchungen unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse wären wünschenswert.

Bei den Alkyl- und Arylaminoazoverbindungen ergeben sich nach den Versuchen von Hantzsch [98⁶⁾] mit Sicherheit konstitutive Aenderungen als Grund für den Farbumschlag mit Alkohol usw. Daß dieser Gesichtspunkt sich mit dem der Ionenspaltung in nützlicher Weise vereinigen läßt, wird weiter unten noch besprochen werden. Aber auch bei den anderen Indikatoren ist die Erklärung der Beeinflussung von Farbtönen durch bloßen Fortschritt oder Rückgang der Ionisation ohne gleichzeitige Konstitutionsveränderung ausgeschlossen. Einmal ist zum Teil die ionisierende Kraft der nichtwäßrigen Lösungsmittel, wie z. B. beim Alkohol, immer noch ziemlich groß, so daß

¹⁾ Ber. **35**, 2874 (1902).

²⁾ Ber. **35**, 3905 (1902).

³⁾ Z. f. angew. Chem. **19**, 1389 (1906).

⁴⁾ Ber. **36**, 2951 (1903).

⁵⁾ Z. f. Elektrochem. **14**, 510 (1908).

⁶⁾ Ber. **41**, 1171 (1908).

ein nennenswerter Einfluß höchstens bei ganz hohen Zusätzen eintreten könnte, außerdem zeigt aber der relativ sehr stark ionisierende Methylalkohol eine viel größere Beeinflussung als der viel schwächer ionisierende Aethylalkohol (Hirsch [135¹⁾]). Auch nach Hildebrand [132²⁾]) kann die entfärbende Wirkung des Alkohols kein Ionisationsphänomen sein, weil sie in gar keinem Verhältnis zur dissoziierenden Kraft des Alkohols steht, außerdem bei Lackmus, p-Nitrophenol und Rosolsäure nur eine Beeinflussung von viel niedrigerer Größenordnung beobachtet wird (hier vielleicht tatsächlich auf der Verminderung der Ionisation beruhend).

Aber auch wenn man wirklich eine ganz verschwindende Ionisation in Alkohol annehmen wollte, könnte doch niemals der Einfluß minimaler Zusätze so auffallend sein, wie tatsächlich beobachtet worden ist. So fand Hildebrand [133³⁾]), daß die Entfärbung, die der Zusatz von 2 ccm Alkohol zu 40 ccm einer (wohl stark) alkalischen Phenolphthaleinlösung bewirkte, achtmal so groß war, wie der einer entsprechenden Verdünnung mit Wasser. Und Mc Coy teilt gar mit [25⁴⁾]), daß 2 ccm Alkohol, zu 100 ccm einer schwach alkalischen Phenolphthaleinlösung zugefügt, deren Farbe auf etwa die halbe Intensität bringen, während noch 0,4 ccm eine sehr deutliche, 0,1 ccm eine an der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegende Verminderung der Farbintensität bewirken. Auch hier zeigt sich also die erste Stufe des Phenolphthaleins als die gegen Alkohol empfindlichere (vielleicht ist sie die allein empfindliche, denn auch in stärker alkalischen Lösungen ist infolge der Hydrolyse des sekundären Salzes sicher noch eine bestimmte Menge primäres Salz vorhanden).

Neutralsalzwirkung.

Von verschiedenen Seiten ist der Nachweis geliefert worden, daß der Einfluß von Elektrolyten auf die Empfindlichkeit von Indikatoren mit der Auffassung der Indikatoren als schwacher Säuren oder Basen in der Regel in Einklang steht (vgl. Glaser [40]). So zeigte van Cleeff [21⁵⁾]), daß Phenolphthalein in ganz verdünnter Alkalilauge durch Zusatz von Alkalisalzen eine nur unbedeutende

¹⁾ Ber. **35**, 2874 (1902).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1914 (1908).

³⁾ Z. f. Elektrochem. **14**, 352 (1908).

⁴⁾ Amer. Chem. Journ. **31**, 508 (1904).

⁵⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 198 (1901).

Farbminderung erfährt, bei Zusatz von Ammoniumchlorid jedoch weitgehend entfärbt wird, weil ammoniakalische Phenolphthaleinlösungen an sich viel blasser sind als solche in starken Basen von gleicher Normalität und außerdem durch Ammoniumsalze je nach deren Konzentration teilweise oder ganz entfärbt werden. Diese Beobachtungen stehen nebst einer Reihe anderer mithin durchaus in Uebereinstimmung mit der oben genannten Auffassung.

Dagegen stammt von demselben Autor eine weitere Beobachtung, die aus dem Massenwirkungsgesetz in seiner einfachen Form nicht zu erklären ist, nämlich die, daß eine ammoniakalische Lösung von Phenolphthalein durch Alkalisalze stärker rot gefärbt wird. Hierher gehört ferner die Erfahrung, daß eine mit Phenolphthalein versetzte Lösung von Soda oder Soda mit Bikarbonat (Schmatolla [194¹⁾]) und auch reines Bikarbonat (Küster [151²⁾]) durch Alkalisalze weit stärker in ihrer Färbung beeinträchtigt werden als Lösungen mit Alkali-hydroxyd. Beide Tatsachen weisen darauf hin, daß durch das Neutralsalz die Hydrolyse in einer schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit (Ammoniak, Karbonate) verringert wird.

Ganz analoge Erscheinungen sind auch beim Methylorange beobachtet worden. Acree [6³⁾] berichtet über Versuche zur Feststellung der Empfindlichkeit von Methylorange gegen Kohlensäure, deren Einwirkung auf den genannten Indikator seit den muster-gültigen Untersuchungen von Küster [151²⁾] über die Titration karbonathaltiger Laugen wohlbekannt ist. Acree findet, daß Methylorange in einer Kochsalzlösung viel empfindlicher gegen Kohlensäure ist, als allgemein angenommen wurde. Eine Lösung von 3 g NaCl in 50 ccm Wasser, die mit einem Tropfen Methylorangeflösung (1:2000) versetzt war, schlug beim Sättigen mit Kohlendioxyd in Blau um („pink colour“), während bei Anwendung einer rein wäßrigen Lösung des Indikators nur eine viel geringere Verfärbung eintrat. Der Farbton der für Kohlendioxyd gesättigten Kochsalzlösung wurde bei einer kochsalzfreien Lösung erst durch 0,40 ccm 0,1 n. Salzsäure hervorgebracht.

Ferner sind Neutralsalzwirkungen bei Lösungen sonstiger Farbstoffe, die nicht gerade als Indikatoren Verwendung finden, von Green [45⁴⁾] beobachtet worden, der allerdings die Erscheinungen

¹⁾ Ber. **35**, 3905 (1902).

²⁾ Z. f. anorg. Chem. **13**, 144 (1897).

³⁾ Amer. Chem. Journ. **36**, 120 (1906).

⁴⁾ Z. f. Farb. u. Text.-Chem. **1**, 413 (1902).

anders erklärt, als wir nach den im folgenden mitzuteilenden Tatsachen bei den Indikatoren zu tun genötigt sind. Es handelt sich bei Green um Lösungen von Fuchsin, Krystallviolett und Malachitgrün, also Farbbasensalzen, in einer zum Umschlage in Orange gelbe gerade geeigneten Menge von Salzsäure. Diese Lösungen schlagen beim Verdünnen mit Wasser, offenbar infolge von Hydrolyse, wieder in die ursprüngliche Farbe um, während Verdünnung mit gesättigter Kochsalzlösung keine Veränderung hervorbringt, und Zusatz von Kochsalz zu den durch Verdünnung mit Wasser verfärbten Lösungen die orange gelbe Farbe wieder herstellt. Auch hier also verhindert oder verringert Kochsalz die Hydrolyse.

Die Erklärung dieser überraschenden Erscheinungen bringen die Versuche von Szyszkowskis [206¹⁾, 207²⁾, 208³⁾]. Dieser fand, daß Kohlensäure in Gegenwart von Salzen starker Säuren mit starken Basen auf Methylorange ganz unvergleichlich viel stärker wirkt als in rein wäßriger Lösung (also übereinstimmend mit Acree), und daß diese Verstärkung eine Funktion der Natur und Konzentration des Salzes ist. Die Größe dieser Verstärkung ist äußerst überraschend. In gesättigter Kochsalzlösung, die mit Methylorange gefärbt war, rufen schon die ersten Tropfen einer gesättigten Lösung von Kohlendioxyd eine Orangerosa-, die folgenden eine deutliche Rosafärbung hervor, also ganz wie mittelstarke Säuren, während in rein wäßriger Lösung des Indikators selbst beim Sättigen mit Kohlendioxyd nur eine geringe Verfärbung in Orange gelb eintritt. Die Vergleichung der Farben verdünnter, für Kochsalz gesättigter Kohlensäurelösungen mit kochsalzfreien Essigsäurelösungen ergab das Resultat, daß eine Kohlensäurelösung im Mittel dieselbe Farbe hatte, wie eine 14mal so konzentrierte Essigsäurelösung. Es ist also zweifellos damit erwiesen, daß die Kohlensäure unter diesen Umständen der Essigsäure an Stärke weit überlegen ist (gegen 20mal so stark), ihre Konstante mithin eine Erhöhung auf das rund 1000fache ihres Wertes erfahren hat; allerdings handelt es sich hier noch um etwas rohe Versuche, so daß jene Zahlen wohl nur der Größenordnung nach zutreffen werden. Genauere kolorimetrische Versuche sind noch erforderlich, wenn der Einfluß quantitativ festgestellt werden soll. Auch die Essigsäure verhält sich ganz analog der Kohlensäure, indem auch sie bei Gegenwart von Kochsalz viel stärker auf Methylorange wirkt als

¹⁾ Z. f. physik. Chem. **58**, 420 (1907).

²⁾ Z. f. physik. Chem. **63**, 421 (1908).

³⁾ Z. f. physik. Chem. **73**, 269 (1910).

sonst. Endlich wurde auch hinsichtlich der Reaktion zwischen Ammoniak und Phenolphthalein mit und ohne Kochsalzzusatz der Befund von van Cleeff bestätigt. Nichtelektrolyte zeigten keine derartige Wirkung, so daß eine gesättigte Zuckerlösung sich in ihrem Verhalten von reinem Wasser nicht unterschied. Die Natur des Salzes äußerte ihren Einfluß in dem Sinne, daß bei gleicher Konzentration (Normalität) Natronsalze stärker wirken als Kalisalze, Chloride stärker als Nitrate. Für Sulfate wurde statt einer Verstärkung eine Schwächung der Wirkung auf Methylorange konstatiert, wenigstens bei Versuchen mit Salzsäure, während diese Säure durch Zusatz von Chlorid (wenn man den Ionisationsrückgang berücksichtigt) keine nennenswerte Beeinflussung, weder im positiven noch im negativen Sinne, erfährt. Da sich Sulfate aber sonst hinsichtlich ihrer Neutralsalzwirkung wie Chloride und andere Salze verhalten, so schließt der Autor auf eine der Verfärbung ungünstige Wirkung des Sulfations auf Methylorange als Sulfonsäure. Dieser Schluß wäre ohne die Beobachtung, daß auch Kohlensäure gegenüber Methylorange zum mindesten keine Verstärkung durch Sulfat erfährt, nicht bindend, da wegen der geringeren Stärke der zweiten Stufe der Schwefelsäure sehr wohl eine Verminderung der H^+ -Konzentration durch Beimischung von Sulfat zur Salzsäure zu erwarten ist.

Für Salzsäure nimmt von Szyszkowski keine Erhöhung der H^+ -Konzentration durch Gegenwart von Chlorid an; das ist in so verdünnten Lösungen, wie er sie anwandte, aber keinesfalls richtig, da die Chloridkonzentration im Vergleich mit der der Säure sehr groß war (vgl. Euler, Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 348 [1900], wo auch weitere Literatur; Arrhenius, ebenda **31**, 197 [1899]). Man kommt also zu dem Schlusse, daß die Empfindlichkeit des Methylorange durch Neutralsalzwirkung sogar recht erheblich herabgedrückt wird, eine Wirkung, die im Falle der Salzsäure durch deren Stärkezuwachs infolge der Neutralsalzwirkung ungefähr wieder ausgeglichen wird; bei schwachen Säuren ist dagegen offenbar die Verstärkung der Spaltung so bedeutend, daß an eine Kompensation durch den Rückgang der Empfindlichkeit des Methylorange nicht zu denken ist.

In bester Uebereinstimmung mit dieser Konsequenz steht das Ergebnis der Affinitätsmessungen von Salm nach der kolorimetrischen Methode (s. Tabelle 8), da hier in einer für Kochsalz 0,1 n. Lösung gemessen wurde. Nehmen wir für unseren Zweck einmal an, daß die Rotfärbung des Methylorange mit einem Ionisationsrückgange verknüpft sei, daß dieser Indikator also als Säure fungiere, die als Ion

einem gelben, als ungespaltener Stoff einem roten Typus angehört, so würde die relativ geringe Verfärbung der kochsalzhaltigen Lösung durch Salzsäure auf eine größere Stärke des Indikators schließen lassen. In der Tat hat Salm eine etwa zehnfach so hohe Affinitätskonstante (für die saure Reaktion des Helianthins) gefunden, als Winkelblech nach der Leitfähigkeitsmethode¹⁾. Da auch sonst seine Konstanten, die sämtlich nach demselben Verfahren bestimmt sind, höher sind als die nach anderen Methoden ermittelten (vgl. z. B. die große Abweichung beim p-Nitrophenol gegenüber den Größen der anderen Autoren), so darf wohl mit einiger Berechtigung die Ursache der Diskrepanz in der bei der Salm'schen Methode in Frage kommenden Neutralsalzwirkung gesucht werden.

Es ergibt sich noch die Konsequenz, daß im System Ammoniak-Phenolphthalein beide Stoffe von der Neutralsalzwirkung betroffen werden können, obwohl auch die Verstärkung beim Phenolphthalein allein (s. Salm's Konstante) qualitativ wenigstens ausreichen würde.

Beim Helianthin ist übrigens ein recht wenig einfaches Verhalten vor auszusehen, da dieser Stoff sicher ein amphoterer Elektrolyt ist, der in beiderlei Funktionen in nicht ohne weiteres zu übersehender Weise der Neutralsalzwirkung unterliegen kann.

Eine weitere Folgerung von theoretischer wie praktischer Bedeutung ergibt sich noch aus dem Studium der Neutralsalzwirkung. Küster hat [151²⁾] als Vergleichsfärbung für die Erkennung des Endpunktes bei der Titration von Karbonat mit Säure die einer mit Kohlendioxyd gesättigten rein wäßrigen Lösung von Methylorange vorgeschrieben. Da nun beim Schlusse der Titration (mit Salzsäure) sich in der Flüssigkeit Alkalichlorid vorfindet, so entspricht der neutralen, mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung ein wesentlich röterer Farbenton, als die rein wäßrige Lösung unter gleichen Verhältnissen besitzt. Die Vergleichsfärbung ist also zu gelb, und der Titrationsendpunkt liegt bei einem Minderverbrauch an Säure gegenüber der Theorie. Hierdurch erklärt sich nun zum Teil die Beobachtung, daß die Titration des ersten Äquivalentes in der Soda einen so viel zu hohen Säureverbrauch ergibt³⁾. Wenn auch selbstverständlich die aus der Hydrolyse des Bikarbonats hergeleitete Forderung, daß etwas zu viel Säure verbraucht wird, zu Recht bestehen bleibt, so kann doch

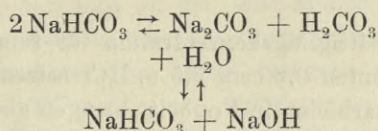
¹⁾ Der in die Tabelle 8 aufgenommene, aus derselben Bestimmung berechnete Basenwert mußte also entsprechend zu klein gefunden werden.

²⁾ Z. f. anorg. Chem. **13**, 141 (1897).

³⁾ Vgl. hierzu aber Hantzsch, Ber. **37**, 1078 (1904).

diese Differenz nicht durch die Hydrolyse allein bedingt werden. Küster fand, daß zur Titration der Soda bis zum Bikarbonat (Entfärbung von Phenolphthalein) rund 0,6 ccm 0,5 n. Salzsäure mehr verbraucht wurden, als sich aus der Titration des Gesamtalkalis mit Methylorange als Indikator berechnet; die Lösung war bei dem in Frage kommenden Umschlage an Bikarbonat $\frac{1}{3}$ normal; ihr Volum betrug 45 ccm (ursprünglich, bei Beginn der Titration, waren 30 ccm 0,5 n. Lösung vorhanden gewesen).

Nun läßt sich nach Mc Coy [25¹⁾] mit Phenolphthalein eine OH'-Konzentration von $1 \cdot 10^{-6}$ n. eben noch erkennen; bei Unterschreitung dieses Wertes tritt Farblosigkeit ein (für die übliche Indikatorkonzentration und die gebräuchlichen Volumverhältnisse). Für eine 0,1 n. Bikarbonatlösung ergab sich eine OH'-Konzentration von $3 \cdot 10^{-6}$ n. Dieser Wert beträgt nur $\frac{1}{20}$ von demjenigen, der sich aus der Affinitätskonstante der Kohlensäure ($K = 3 \cdot 10^{-7}$, Leitfähigkeitsmethode, Walker, Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 137 [1900]) berechnet. Das Bikarbonat sollte nach letzterem zu 0,06% hydrolysiert sein, ist es aber tatsächlich nur zu 0,003%. Der Grund für diese Unstimmigkeit liegt darin, daß die Hydrolyse gar nicht nach der Gleichung $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3$ erfolgt, sondern wegen der Zweiwertigkeit der Kohlensäure nach der komplizierteren Gleichung



Die Annahme, daß die Lösung für H_2CO_3 und OH' gleich konzentriert sei, ist also unzutreffend; es ist vielmehr H_2CO_3 stets in bedeutendem Ueberschusse vorhanden (Mc Coy [24²⁾]).

Der Quotient $\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}']}{[\text{HCO}_3']}$, der nach der einfachen Hydrolysen-gleichung $= \frac{k_w}{k_s}$ sein sollte (wenn k_w das Ionenprodukt des Wassers, k_s die Affinitätskonstante der ersten Stufe der Kohlensäure bezeichnet), also $= \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{3 \cdot 10^{-7}} = 0,4 \cdot 10^{-7}$, läßt sich nun folgendermaßen berechnen (vgl. auch Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 23 [1900]):

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **31**, 512 (1904).

²⁾ Amer. Chem. Journ. **29**, 452 (1903).

Für die erste Stufe der Kohlensäure gilt

$$[\text{H}'] \cdot [\text{HCO}_3'] = 3 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

Nun ist, wenn $[\text{NaHCO}_3]$, also praktisch auch $[\text{HCO}_3'] = 0,1$ n., $[\text{OH}'] = 3 \cdot 10^{-6}$ n., mithin $[\text{H}'] = 0,4 \cdot 10^{-8}$ n. In der 0,1 n. NaHCO_3 -Lösung ist also

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}'] \cdot [\text{HCO}_3']}{3 \cdot 10^{-7}} = \frac{0,4 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1}{3 \cdot 10^{-7}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ m-n.}$$

Daraus folgt

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{OH}']}{[\text{HCO}_3']} = \frac{1,33 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 4 \cdot 10^{-8}.$$

Das ist aber tatsächlich der obengenannte Wert des Bruchs $\frac{k_w}{k_s}$. Der Unterschied liegt also hier nur darin, daß auch in rein wäßriger Lösung von Bikarbonat $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ und $[\text{OH}']$ nicht gleich sind, wie das bei der Hydrolyse binärer Elektrolyte sonst der Fall ist.

Soll nun $[\text{OH}']$ in einer $\frac{1}{3}$ n. Lösung von NaHCO_3 (wie bei Küster) auf $1 \cdot 10^{-6}$ n. herabgedrückt werden, so ergibt sich die erforderliche H_2CO_3 -Konzentration zu

$$\frac{4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{3}}{1 \cdot 10^{-6}} = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ m-n.}$$

oder rund 0,4 der Sättigungskonzentration für reines Kohlendioxyd.

Die obengenannten 0,6 ccm 0,5 n. HCl setzen aber 0,3 Millimole H_2CO_3 aus dem Bikarbonat in Freiheit, bringen also für sich allein die H_2CO_3 -Konzentration der erwähnten 45 ccm Lösung auf $0,7 \cdot 10^{-2}$ m-n. Dazu kommt dann noch der Betrag an H_2CO_3 , der dem Zerfall des $\frac{1}{3}$ n. Bikarbonats entspricht; letzterer läßt sich aus den Angaben von Mc Coy ([24] S. 451) zu $0,44 \cdot 10^{-2}$ berechnen. Im ganzen würde also die Konzentration von H_2CO_3 sich zu $1,14 \cdot 10^{-2}$ m-n. ergeben, während oben als erforderliche Mindestkonzentration von H_2CO_3 $1,33 \cdot 10^{-2}$ m-n. berechnet wurde. Hiernach sollte also eigentlich ein Ueberschuß von noch mehr als 0,6 ccm 0,5 n. HCl bis zum Umschlage mit Phenolphthalein notwendig sein. Dieses etwas überraschende Ergebnis wird verständlich, wenn auch hier die Neutralsalzwirkung berücksichtigt wird. In der obigen Gleichung für $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ muß als Affinitätskonstante der Kohlensäure nicht der Wert $3 \cdot 10^{-7}$ eingesetzt werden, sondern ein Wert, der der Verstärkung der Kohlensäure durch das gebildete Natriumchlorid entspricht. Dann dürfte $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ wesentlich kleiner ausfallen und damit auch der erforderliche Säureüberschuß stark zurück-

gehen. Ein in diesem Sinne liegender Einfluß der Konzentration des Natriumchlorids ist auch bereits von Küster beobachtet worden. Eine erneute Untersuchung dieser Verhältnisse erscheint wünschenswert. Daß die Lage des Titrationsendpunktes (mit Methylorange) bei Küster nicht als unrichtig erkannt wurde, ist leicht zu verstehen, da der Karbonatgehalt der Lösung nicht durch Abwägen, sondern durch Titration mit titrierter Säure — nach der gleichen Methode — bestimmt wurde.

Oben war angenommen worden, daß auch die Indikatoren durch Neutralsalzwirkung in ihrer Stärke beeinflußt werden könnten. Diese Vermutung findet ihre Bestätigung in weitestem Umfange durch das überaus reichhaltige Versuchsmaterial von Sörensen [199¹⁾]. Dieser konnte durch systematische Untersuchungen über die durch Gaskettenmessung festgelegte und die aus der Indikatorenfärbung nach dem Prinzip von Salm-Friedenthal bestimmte H^+ -Konzentration den Nachweis liefern, daß die Anwesenheit von Salzen die aus der kolorimetrischen Methode hervorgehenden $[H^+]$ -Werte ganz bedeutend fälschen kann. Aus dem Unterschiede der von einer ganzen Reihe von Indikatoren angezeigten H^+ -Konzentration gegen die elektromotorisch gefundene ergibt sich, daß viele Indikatoren durch Salzzusatz in ihrer Spaltung unterstützt werden, also ein Einfluß, der sich der spezifischen Neutralsalzwirkung durchaus an die Seite stellen läßt.

Andererseits ergeben manche kolorimetrische Messungen, z. B. in Gegenwart von Bikarbonat, im Mittel durchaus richtige, wenn auch von Indikator zu Indikator etwas differierende Werte. So zeigen Phenolphthalein und Tropäolin 000 Nr. 1 die Konzentration des Wasserstoffions in einer 0,1 n. Bikarbonatlösung übereinstimmend zu $10^{-8,4}$ n. an, was mit der Gaskettenmessung in Einklang steht, auch mit Mc Coys Ergebnissen ($[OH'] = 2,5 \cdot 10^{-6}$ n. gegen $3 \cdot 10^{-6}$ n. bei Mc Coy). Ferner leitet sich aus Messungen mit Rosolsäure, Azolithmin und Neutralrot für eine mit Kohlendioxyd gesättigte 0,1 n. Bikarbonatlösung $[H^+] = 10^{-6,8}$ ab, während sich aus der oben gegebenen Massenwirkungsbeziehung

$$\frac{[H_2CO_3] \cdot [OH']}{[HCO_3']} = 4 \cdot 10^{-8}$$

für $[H_2CO_3] = 0,0338$ m-n. und $[HCO_3'] = 0,1$ n. ein $[OH']$ -Wert von $1,2 \cdot 10^{-7}$ und demnach eine H^+ -Konzentration von $1 \cdot 10^{-7}$ berechnen läßt. Hier ist die Uebereinstimmung also schon weniger gut.

¹⁾ Biochem. Zeitschr. **21**, 131; 200 (1909).

Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß die kolorimetrische Methode sich auf Empfindlichkeitsmessungen gründet, bei denen die Indikatoren zum Teil ebenfalls in gewissem Grade der Salzwirkung ausgesetzt sind. In der Gegend des Neutralpunktes werden ja aus sehr triftigen Gründen zur Herstellung der Vergleichsstufen Mischungen von Salzen angewandt, welche Störungen durch geringe Verunreinigungen verhindern sollen; Salm wandte bekanntlich Phosphatmischungen an, und auch Sørensen benutzt in ausgiebiger Weise die verschiedensten Arten solcher „Puffer“. Daß aber auch diese Substanzen Neutralsalzwirkungen verursachen können, ist doch keinesfalls von der Hand zu weisen. So ist denn bei der Bearbeitung dieser Materie auf die angedeuteten Verhältnisse noch mehr Rücksicht zu nehmen, als bisher geschehen, wenn wirklich eindeutige Ergebnisse gewonnen werden sollen. Eine Beobachtung von Sørensen, für die der Autor anscheinend keine Erklärung gefunden hat, sei hier noch besprochen. Er fand, daß auch die Gaskettenmessung für Salzsäure, sobald die Neutralsalzkonzentration höhere Beträge erreicht, einen zu kleinen negativen Exponenten der $[H^+]$ -Zehnerpotenz ergibt, also zu hohe H^+ -Konzentrationen anzeigt. Das ist offenbar ebenfalls eine Folge der Neutralsalzwirkung, die ja auch bei starken Säuren nach den Ergebnissen der reaktionskinetischen Untersuchungen (Arrhenius, Euler, s. oben) mit höheren Salzkonzentrationen recht merklich wird.

Daß bei den Indikatorenumschlägen aber auch noch ganz andere Fragen eine wichtige Rolle spielen, beweisen weitere Versuche von Sørensen über Neutralsalzwirkung bei Gegenwart von Kolloiden, die ja für den eigentlichen Zweck der genannten Untersuchungen, die Erforschung der Natur der physiologischen Flüssigkeiten und der Enzymwirkung, von äußerster Wichtigkeit ist. Hier wurden zum Teil noch viel größere Unstimmigkeiten gefunden, auf die näher einzugehen wegen der noch nicht ausreichenden Klärung der Sachlage verfrüht erscheinen muß. (Eine kurze, übersichtliche Zusammenstellung findet sich bei Höber [137¹⁾].) Dagegen sei eine Mitteilung von Michaelis und Rona erwähnt [172²⁾]. Diese fanden, daß der „Salzfehler“ der kolorimetrischen $[H^+]$ -Messung eine ausgesprochene Funktion der Natur des zugesetzten Salzes ist, wenigstens in dem von ihnen untersuchten Falle des Kongorots. Der Einfluß der Salzart ist hier derselbe wie bei der Ausflockung von Kolloiden; daher liegt

¹⁾ Z. f. Elektrochem. **16**, 681 (1910).

²⁾ Z. f. Elektrochem. **14**, 251 (1908).

die Annahme, daß bei der Indikatorenfärbung auch kolloide Lösungen eine Rolle spielen, wie bei so vielen anderen Farbstofflösungen, sehr nahe, um so mehr, als beim Kongorot der Salzfehler gerade in umgekehrter Richtung liegt, als zu erwarten. Denn da dieser Stoff ein basischer Indikator ist, so müßte er eigentlich durch Neutralsalzwirkung im Sinne weitergehender Salzbildung, also nach Blau, umschlagen, während das Gegenteil eintritt. Nimmt man aber an, daß die freie Base an einem Kolloidgleichgewichte beteiligt ist, so kann dessen Verschiebung durch Ausflockung einem schwächenden Einflusse des Neutralsalzes gleichkommen (vgl. hierzu Biltz, Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 577 [1910]). Beim Methylviolett folgt aus den Versuchen derselben Autoren eine Verstärkung des basischen Charakters, ebenso wie bei Sörensen. Phenolphthalein wurde in einer damit sich eben färbenden Lösung von Natriumkarbonat oder einer geeigneten Phosphatmischung durch Zusatz von festem Kaliumchlorid nahezu farblos, was auf bedeutende Verstärkung der Kohlensäure und Phosphorsäure schließen läßt, in Uebereinstimmung mit unseren obigen Annahmen. Eine schwefelsaure Lösung von Methylorange, die für sich allein eine rotorange Farbe zeigt, wird durch festes Kaliumchlorid gelb gefärbt, was so zu verstehen ist, daß die eventuelle Erhöhung der Wasserstoffionkonzentration infolge der Neutralsalzwirkung durch die gleichzeitige Verstärkung der Säurenatur (oder Schwächung der Basennatur) beim Methylorange überkompensiert wird. Eine wenn auch nicht bedeutende Veränderung dieser Art waren wir ja genötigt, auch nach den Versuchen von Szyszkowskis im Gegensatze zu dessen Ansicht und in Uebereinstimmung mit den Salmschen Affinitätsmessungen anzunehmen. Es bleibt somit im Prinzip nur noch die Frage zu beantworten, warum von Szyszkowski bei rein wäßrigen Lösungen von Methylorange (ohne freie Säure) keine Farbänderung durch Kochsalzzusatz wahrgenommen hat. Möglicherweise klärt sich dieser Widerspruch höchst einfach so auf, daß der genannte Autor wirklich Methylorange, also das Natronsalz, und nicht Helianthin, die freie Säure, benutzt hat. In diesem Falle muß eine Verfärbung natürlich ausbleiben, da die rein gelbe Lösung nicht noch gelber werden kann. Aber auch Helianthin ist, wie später noch besprochen werden wird, in wäßriger Lösung praktisch vollständig (zu rund 90 %) gelb, so daß eine kleine Aenderung nicht mehr allzuviel ausmachen kann.

Unerklärlich bleibt aber vorderhand die Angabe¹⁾ von Sörensen

¹⁾ Biochem. Zeitschr. **21**, 188 (1909).

[199], daß eine rein wäßrige und eine mit Kochsalz versetzte, in beiden Fällen mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung von Methylorange dieselbe H^+ -Konzentration haben soll, wie aus Gaskettenmessungen geschlossen wird. Die Aufklärung dieser höchst befremdenden Diskrepanz wäre sehr zu wünschen.

Im allgemeinen muß gesagt werden, daß die Frage der Indikatorenempfindlichkeit im Zusammenhange mit der Erforschung aller störenden Einflüsse einer allseitig befriedigenden Lösung noch harrt. Es muß versucht werden, die verschiedenartigen, zum Teil einander entgegenwirkenden Beeinflussungen zu trennen. Ob das möglich sein wird, läßt sich wohl kaum a priori entscheiden. Aber jedenfalls harrt hier noch ein fast unerschöpfliches Material der systematischen, endgültigen Bearbeitung. Das gleiche ist von dem Problem der Neutralsalzwirkung an sich zu sagen. Hierauf hier näher einzugehen, verbietet sich mit Rücksicht auf die Natur dieses viel zu weit abliegenden Gegenstandes. Es kann wohl aber so viel hier gesagt werden, daß eine Lösung dieses Problems mit der Erklärung der Anomalie der starken Elektrolyte zusammenfallen wird. Ob dabei die neuere Kenntnis des Verhaltens der amphoterer Elektrolyte in dem Sinne nützlich werden kann, daß „Salzresthydraten“, etwa wie $(NaCl)(H_2O)_x$, als amphoterer Elektrolyten mit den Ionen $[(NaCl)(H_2O)_{x-1}(OH)]'$ und $[(NaCl)(H_2O)_{x-1}(H)]'$ eine Rolle bei der abnorm großen Leitfähigkeit konzentrierterer Lösungen zugeschrieben werden könnte, darüber lassen sich vorläufig kaum einigermaßen begründete Vermutungen äußern. Wichtig wird jedenfalls auch die Aufklärung der Erscheinung sein, daß manche Säuren gegen fremde Salze hinsichtlich ihrer Stärke empfindlich sind, während sie durch ihr eigenes Neutralsalz (natürlich unter Berücksichtigung des Ionisationsrückganges) nicht verstärkt werden; für die starken Säuren ist eine solche Verstärkung durch das eigene Salz anzunehmen; für die Essigsäure jedoch, deren Salze durchaus normale Hydrolyse zeigen, während sie selbst durch Salze mancher starker Säuren eine Verstärkung erfährt, gilt das vorher Gesagte.

3. Die Theorie des Indikatorenumschlags.

a) Die Ionenfarbentheorie.

In der Einleitung war bereits bemerkt worden, daß wir die erste brauchbare Indikatorentheorie, welche die Indikatorenwirkung vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes und der Theorie der elektro-

lytischen Dissoziation erklärte, Ostwald verdanken. Mit Hilfe der beispiellosen Entwicklung der physikalischen Chemie war hier ein wichtiges Problem anscheinend in einwandfreier und glänzender Weise gelöst.

Ostwald definierte einen Indikator als eine Säure oder Base, welche im Ionenzustande eine andere Farbe besitzt als im ungespaltenen, und, wenn sie als Indikator empfindlich sein soll, kein starker Elektrolyt sein darf. Daß es sich hier um eine durchaus brauchbare und für die meisten Fälle richtige Definition handelt, kann man daraus ersehen, daß man sie im großen und ganzen auch in eine auf die neuesten Erfahrungen gestützte Indikatorentheorie übernehmen kann, wenn auch die Begründung dieser Definition jetzt ganz anders ausfällt.

Ostwald ging offenbar von der Auffassung aus, daß den Indikatorionen an sich eine bestimmte Farbe zukomme, da ja die anderen hier noch auftretenden Ionen, das Wasserstoff- und Hydroxylion, farblos sind, und zur Maßanalyse auch nur farblose Säuren und Basen verwandt werden. Eine solche Auffassung mußte eine Stütze finden an der Beobachtung, daß die Farbe eines Salzes anscheinend, wie das für das elektrische Leitvermögen, Volumgewichtsverhältnisse der Lösungen, analytische Reaktionen und andere Verhältnisse sicher erwiesen war, sich additiv aus den Eigenschaften der Salzkomponenten, also in wäßriger Lösung der freien Ionen, zusammensetzt. Wenigstens zeigen alle Salze derselben farbigen Säure mit farblosen Basen dieselbe Farbe in verdünnter wäßriger Lösung, nämlich die der Säure, und ebenso verhalten sich alle Salze derselben farbigen Base mit farblosen Säuren. Wo Abweichungen beobachtet wurden, verschwanden diese bei noch stärkerer Verdünnung, wie z. B. bei den Kupfer- und Kobaltsalzen, was im Sinne des Fortschreitens der Ionisation mit der Verdünnung sehr plausibel erklärt werden konnte. Genauere systematische Untersuchungen bestätigten denn auch anscheinend diese Annahme vollkommen. Die Versuche Ostwalds an etwa 300 Salzen mit farbigen Ionen (vgl. Rudorf [183], S. 55) ließen keine andere Erklärung zu, als daß die verschiedenartigsten Salze mit einer einzigen farbigen Komponente bei genügender Verdünnung identische Farbe zeigen, eben die des farbigen Ions. Daß diese spezifische Ionenfarbe mit dem Ionenzustande an sich zusammenhinge, daß also gerade die Bindung der elektrischen Ladung das Bestimmende sei, darauf schien die Existenz von „Ionenisomerie“ hinzuweisen, d. h. die Tatsache, daß rein chemisch identisch zusammengesetzte Stoffe, wie z. B. Ferro- und Ferriion oder Manganat- und Permanganation, verschiedene Farben besitzen, gerade wie sie sich auch sonst ganz verschieden verhalten.

Die bloße Aenderung des Beladungszustandes schien demnach für die Aenderung der Eigenschaften maßgebend zu sein. Weiter mußte man dann schließen, daß sich in entsprechender Weise auch elementarer Stoff und Ion unterscheiden, und auch das trifft zu, wie, ganz abgesehen von den chemischen Unterschieden, die verschiedene Farbe der Halogenionen und der freien Halogene beweist. Hier hinkt der Vergleich allerdings wegen der Zweiatomigkeit der Elemente und der Einatomigkeit der Ionen, und eine sichere Entscheidung ist wegen des Mangels an einatomigen, geeigneten Metalloiden nicht möglich (die Edelgase bilden ja keine Ionen); bei den einatomigen Metallen, bei denen ein Vergleich denkbar wäre, stört der Umstand, daß sie in Wasser nicht löslich sind; nur im gleichen Lösungsmittel könnte man aber eine Vergleichung vornehmen. Hier hilft die Erforschung der kolloiden Lösungen, und man kann nunmehr auch Metalllösungen von so hoher Dispersität herstellen, daß man sie schon fast den echten Lösungen an die Seite stellen kann. Für Gold ist dabei nun gefunden worden, daß die höchstdispersen Goldlösungen in ihrer Farbe den Goldsalzlösungen immer ähnlicher werden (The Svedberg [205¹⁾]). Ob das allgemein so ist, bleibt noch abzuwarten. Im Falle der Bestätigung würde das gegen einen nennenswerten optischen Einfluß der bloßen Aufladung zu Ionen sprechen; doch sind hier nicht die prinzipiellen Schwierigkeiten zu verkennen, welche die Existenz mehrwertiger Ionen mit sich bringt, von denen ja jedes mit dem freien Metall verglichen werden müßte. An sich ist theoretisch gegen die Annahme, daß der Ersatz eines Atoms oder einer Gruppe von Atomen in der Molekel durch die Ionenladung, der bei der Ionisation erfolgt, einen optischen Effekt hervorbringt, nichts Wesentliches einzuwenden (Kayser [145], S. 126). Experimentell hat sich ein solcher Effekt jedoch bisher nicht nachweisen lassen (vgl. unten S. 408).

Die Annahme der Eigenfarbe der Ionen muß auch eine quantitative Prüfung zulassen. Wenn dem Ion eine spezifische Lichtabsorption zukommt, so kann für Elektrolyte das Beersche Gesetz, das Proportionalität zwischen Extinktionskoeffizient und Konzentration verlangt (s. darüber Baur [10] und Rudolf [183]), nicht gelten, weil hier die Verdünnung den Spaltungszustand, mithin auch die relative Konzentration des absorbierenden Stoffes, ändert. Tatsächlich ist teils Gültigkeit, teils Ungültigkeit des genannten Gesetzes bei Elektrolyten gefunden worden, wobei im ersteren Falle die Annahme gemacht

¹⁾ Z. f. physik. Chem. 65, 633 (1909).

werden muß, daß auch der ungespaltene Anteil die gleiche Absorption besitzt, eine der Ionenfarbentheorie nicht gerade günstige Annahme, während im zweiten Falle auch manche sekundären Einflüsse, wie Komplexbildung oder Hydrolyse, in Betracht gezogen werden müssen. Eine definitive Entscheidung in der einen oder anderen Richtung war bis zum Jahre 1904 nicht herbeigeführt, wie schon aus dem Umstande hervorgeht, daß zwei Bearbeiter desselben Gebietes auf Grund des gleichen Materials zu ganz entgegengesetzten Schlüssen kommen (Kayser [145], Rudorf [183]). Auf die in diesen zusammenfassenden Darstellungen enthaltene Literatur soll hier nicht im einzelnen Bezug genommen werden. Es soll vielmehr berichtet werden, was in neuerer Zeit an Argumenten für und gegen die Ionenfarbentheorie bekannt geworden ist.

Hauptstützen dieser Theorie waren von jeher die Resultate der Wagnerschen Versuche mit der Violursäure, bei der sich die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes genau in dem Umfange ergab, wie nach den auf anderem Wege festgestellten Ionisationsverhältnissen zu berechnen war [219¹⁾]. Ferner konnte die Bestätigung der auf der Grundlage der Ionenfarbentheorie und der Massenwirkung beruhenden Indikatorentheorie durch zahlreiche Erfahrungen, die wir ja selbst im zweiten Abschnitte dieser Abhandlung in dem genannten Sinne deuten konnten, bis in die neueste Zeit zugunsten der Theorie ins Feld geführt werden. Daß die Prüfung auf Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in vielen Fällen keine Entscheidung brachte, ist deswegen erklärlich, weil unglücklicherweise die geeignetsten farbigen Stoffe sehr starke Elektrolyte sind, bei denen der Einfluß der Verdünnung auf die Ionenspaltung so gering ist, daß hier an die Genauigkeit der Untersuchungsmethode große Anforderungen gestellt werden.

Zugunsten der Theorie kann man die Ergebnisse der Messungen von Hartley [124²⁾, 125³⁾] im ultravioletten Absorptionsspektrum der Nitratre deuten; die Unterschiede zwischen Nitraten und Salpetersäure sind gering, besonders in verdünnten Lösungen; andererseits geben Salpetersäureester ein ganz abweichendes Bild. Neuere Ergebnisse der Spektroskopie der Nitratre (Schäfer [191⁴⁾]) führen jedoch zu anderen Schlüssen und zeigen, daß sich die spektroskopische Verschiedenheit der Salze und der Ester der Salpetersäure nicht zugunsten der Ionenfarbentheorie verwenden läßt.

¹⁾ Z. f. physik. Chem. **12**, 317; 318 (1893).

²⁾ Journ. Chem. Soc. London **81**, 556 (1902).

³⁾ Journ. Chem. Soc. London **83**, 221 (1903).

⁴⁾ Z. f. wiss. Photogr. **8**, 212 (1910).

Die Untersuchung des Spektrums im Ultraviolett ist äußerst wertvoll, weil auf diese Weise auch schwache Elektrolyte, die im sichtbaren Spektrum in der Regel keine Absorption ausüben, also farblos sind, hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Salzbildung und Ionisation geprüft werden können. Hier zeigte sich, daß Essigsäure, ein in jeder Hinsicht unverdächtigster Stoff, bei der Ueberführung in das Natronsalz, die mit sehr starker Ionisation verknüpft ist, keine wesentliche Aenderung ihrer „ultravioletten Farbe“ erkennen läßt. Das ist aber ebenfalls ein wichtiger Widerspruch gegen die Ionenfarbentheorie, denn es besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen der Lichtabsorption im sichtbaren Spektrum und der im Ultraviolett; wenn uns also ein Stoff nur deshalb farblos erscheint, weil er nur im Ultraviolett absorbiert, so liegt hier nur eine Unvollkommenheit unseres Sehorgans vor; der Stoff ist in Wirklichkeit farbig, und wir müssen also schließen, daß die Essigsäure bei der Ionisation ihre „Farbe“ nicht wesentlich verändert, im Gegensatze¹⁾ zur Ionenfarbentheorie (s. auch unten, S. 408).

Weitere Erfahrungen brachten eine Häufung der Argumente gegen dieselbe Theorie.

Es ergab sich, daß zahlreiche Stoffe ihre Farbe auch im festen Zustande beibehalten, auch dann, wenn sie Salze von farblosen, starken Basen mit im ungespaltenen Zustande farblosen, schwachen Säuren (oder umgekehrt) sind. Das heißt also, daß hier bei dem Uebergange in den ungespaltenen Zustand keine Farbänderung erfolgt, während sie bei der Säure bzw. Base unter den gleichen Bedingungen eintritt. Hierher gehören die roten Alkalisalze des farblosen Phenolphthaleins und die gelben des gleichfalls farblosen p-Nitrophenols. Zwar ist auch sonst schon Gleichheit der Farbe im gelösten und im festen Zustande beobachtet worden, wie bei vielen kristallwasserhaltigen anorganischen Salzen im Gegensatze zu den wasserfreien (Vitriole), aber in diesen Fällen ließ sich doch die Frage einer Ionisation, die auch im festen Salze bestehen bleibt, jedoch wegen der bekannten Eigenschaften kristallisierter Körper durch sonst brauchbare Methoden, wie die Leitfähigkeitsmessung, nicht nachgewiesen werden kann, nicht ohne weiteres verneinen.

¹⁾ Wenn der Ionenladung ein entscheidender Einfluß auf die Farbe eingeräumt wird, so muß dieser auch überall wenigstens von derselben Größenordnung sein, weil die Hypothese sich doch nicht nur auf die (relativ spärlichen) Ausnahmefälle stützen kann.

Manche Erscheinungen gerade auf dem Gebiete der Indikatoren lassen sich ebenfalls nicht mit der Ionenfarbentheorie erklären, wie z. B. die Entfärbung von Phenolphthalein durch einen großen Ueberschuß von Lauge; gelegentliche Versuche, auch diesen Fall für die genannte Theorie zu retten, sind gänzlich mißlungen.

Ebenso ist der Einfluß des Zusatzes von Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln zu wäßrigen Indikatorenlösungen nicht durch die Ionenfarbentheorie allein zu erklären; denn einerseits sind die Mengen der genannten Stoffe, die eine solche Wirkung hervorbringen, viel zu gering, als daß ein so bedeutender Ionisationsrückgang möglich wäre, andererseits wirken auch gerade solche Stoffe, die selbst die stärker ionisierenden Lösungsmittel darstellen, energischer im Sinne der Zurückdrängung der Ionisation, als andere, von denen man dies viel eher erwarten muß (vgl. S. 335 u. 336).

Die Mitteilungen von Nichols und Merritt [179] über das Verhalten von Indikatorenlösungen beim Gefrieren gestatten keine einwandfreie Schlußfolgerung in der einen oder anderen Richtung.

Oben wurde schon erwähnt (S. 318), daß auch die mehrfachen Umschläge desselben Indikators in den verschiedensten Säurestufen kaum auf Grund der Ionenfarbentheorie erklärt werden können.

Ein sehr wichtiger Einwand gegen die Ostwaldsche Indikatorentheorie, soweit sie die bloße Ionisation als Grund der Farbenänderung ansieht, leitet sich aus der Beobachtung her, daß manche Farbumschläge ausgesprochene Zeitreaktionen sind, was bei einer bloßen Salzbildung oder bei Salzzersetzung durch andere Basen oder Säuren als ausgeschlossen gelten muß. Hierher gehören die Erfahrungen von Handa [51¹⁾] mit dem Tropäolin 000, von Salm und Friedenthal mit dem Hämatein [190²⁾] und von Wegscheider [221³⁾] mit dem Phenolphthalein. Beim letztgenannten Stoffe ist auch die Entfärbung durch viel Alkali und die Wiederkehr der Färbung beim Verdünnen oder bei der partiellen Neutralisation der Base als ein langsam und gesetzmäßig verlaufender Vorgang festgestellt (Green und Perkin [48⁴⁾]; Winther [224⁵⁾]; McCoy [25⁶⁾]; Margosches [163⁷⁾]).

¹⁾ Ber. **42**, 3182 (1909).

²⁾ Z. f. Elektrochem. **13**, 127 (1907).

³⁾ Z. f. Elektrochem. **14**, 512 (1908).

⁴⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 50 (1904).

⁵⁾ Z. f. physik. Chem. **56**, 728 (1908).

⁶⁾ Amer. Chem. Journ. **31**, 519 (1904).

⁷⁾ Z. f. angew. Chem. **20**, 230 (1907).

Hinsichtlich des Verhaltens von farbigen Elektrolyten gegenüber dem Gesetze von Beer liegen nun ebenfalls neuere Untersuchungen vor (Hantzsch [86¹⁾]; Hantzsch und Robertson [112²⁾]). Es handelt sich hierbei unter anderem um Chloroplatinate, Permanganate, Chromate und die entsprechenden Säuren. Es wurde an diesen Stoffen für wäßrige Lösungen die volle Gültigkeit des Beerschen Gesetzes nachgewiesen³⁾, obwohl die Konzentration in den weitesten Grenzen variiert wurde und zwar mit und ohne Zusatz solcher Elektrolyte, welche die Spaltung ihrer Natur nach nur zurückdrängen können. Keiner dieser Einflüsse erwies sich imstande, eine Abweichung von dem genannten Gesetze zu veranlassen. Schon daraus also kann man auf die Unabhängigkeit der Lichtabsorption von der Ionenspaltung schließen. Um aber noch den letzten Einwand zu entkräften, den man vielleicht in der zu geringen Empfindlichkeit der Methode gegen die immerhin nicht allzu großen Ionisationsänderungen der untersuchten starken Elektrolyte finden könnte, sind dieselben Stoffe zum Teil auch in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, wie Methylalkohol, Aethylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, Pyridin und fast reiner, konzentrierter Schwefelsäure untersucht worden, ohne daß trotz der teilweise ganz bedeutenden Ionisationsverminderung auch nur der geringste sichere Unterschied bemerkt wurde. Damit ist zur Evidenz erwiesen, daß nicht der Ionenzustand an sich die Farbe bedingt, sondern die chemische Konstitution, und daß chemisch unveränderliche, also gesättigte Verbindungen, die gegenüber dem Lösungsmittel keine Nebervalenzen im Sinne der Wernerschen Theorie betätigen können, konstante Absorption d. h. Farbe, unabhängig vom Lösungsmittel, haben. Damit war auch die Aufklärung der ebenfalls zur Stütze der Ionenfarbentheorie herangezogenen Beobachtung gegeben, daß manche Salze, wie z. B. Kupferchlorid und besonders das Acetat, in konzentrierteren Lösungen eine individuelle Farbe besitzen: die Farbe wird hier erst durch Entstehung des gesättigten Chromophors (bei Kupfersalzen z. B. des Komplexes $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ in verdünnter rein wäßriger, des Komplexes $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ in ammoniakalischer Lösung) — ob als Ion oder nicht, ist gleichgültig — konstant und dann vom Lösungsmittel unabhängig, falls dies nicht etwa stärker gebunden wird, als der schon vorhandene Komplexbildner.

¹⁾ Z. f. physik. Chem. **72**, 362 (1910).

²⁾ Ber. **41**, 4328 (1908).

³⁾ In einigen Fällen beobachtete geringe Abweichungen finden eine durchaus befriedigende Erklärung.

Damit sind alle Stützen der Ionenfarbentheorie gefallen bis auf die in dem Verhalten der Violursäure und der Farbstoffsalze und in der Geltung des Massenwirkungsgesetzes für die Indikatorenfärbungen begründeten.

Hinsichtlich der Violursäure erhebt nun Guinchard [49¹⁾] den Einwand, daß die farbigen Salze aus der an sich farblosen Säure infolge einer chemischen Umlagerung oder sonstigen konstitutiven Veränderung im Sinne der Auffassung von Hantzsch [53²⁾] entstehen, und für die Gesamtheit der Indikatoren und der übrigen Farbstoffe wird dasselbe von den Vertretern der sogenannten chemischen Theorie der Indikatoren behauptet. Man sieht, daß die chemische Theorie viel auf sich nimmt; denn sie muß die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes erklären und auch sonst mindestens alles das leisten können, was die Ionenfarbentheorie leisten konnte. Andernfalls würde man ihr zuliebe noch nicht ein Haus verlassen können, das zwar baufällig ist, aber noch besser als eins, das erst gebaut werden soll. Wie sich die chemische Theorie mit dieser Aufgabe abgefunden hat, soll der folgende Abschnitt zeigen.

b) Die chemische Theorie.

Der Kern der chemischen Theorie der Indikatorenwirkung, d. h. die Anschauung, daß bei einer Farbänderung stets auch eine Konstitutionsänderung vorhanden ist, durch die eben die Farbänderung erst bedingt wird, ist noch nicht sehr alt; sie ist jünger als die Arrheniusche Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Ihr Ursprung geht auf Bernthsen [11³⁾] und Friedlaender [39⁴⁾] zurück, welche fast gleichzeitig und unabhängig voneinander den oben genannten Satz (und zwar für den speziellen Fall des Phenolphthaleins) aussprachen.

Die in der Folgezeit darauf gerichteten Bemühungen, durch Konstitutionserforschung den Beweis dieses Satzes für die mehrfarbigen Farbstoffe und in diesem Zusammenhange auch für die Indikatoren (Weiß ist hier auch als Farbe gerechnet) zu erbringen, sind in manchen Fällen lange Zeit ohne einwandfreies Resultat geblieben. Wenn nur das Beispiel des Phenolphthaleins herausgegriffen werden soll, so sehen

¹⁾ Ber. **32**, 1723 (1899).

²⁾ Ber. **32**, 575 (1899).

³⁾ Chem.-Ztg. **1892**, 1956.

⁴⁾ Ber. **26**, 173 (1893).

wir hier die interessante Erscheinung, daß die Ansichten lange Jahre hin und her geschwankt haben, indem die „Konstitutionsbeweise“ sich teils für, teils gegen die chemische Theorie verwerten ließen; selbst die berufensten Forscher auf diesem Gebiete haben teilweise ihre Ansicht mehrfach geändert. Es liegt darin eine Warnung vor einer allzu einseitigen Ueberschätzung des rein chemischen „Konstitutionsbeweises“ und eine Mahnung, zur Lösung derartiger Fragen, wo es nur irgend geht, auch alle die Hilfsmittel heranzuziehen, die uns die physikalische Chemie glücklicherweise in die Hand gibt. So sehen wir denn, daß der Hauptanteil an der Lösung des genannten Problems als Frucht der Kombination rein chemischer mit physikochemischen Methoden ohne allen Zweifel Hantzsch und seiner Schule zufällt.

Wir können hier mit Rücksicht auf unsere eigentliche Aufgabe unmöglich dem wechselvollen Bilde der historischen Entwicklung der Frage folgen, die auch bei der nach allermodernsten Prinzipien geleiteten Forschung nicht selten auf einen kleinen Nebenweg geführt hat, sondern wollen teils denjenigen Gang der Forschung konstruieren, wie er sich bei Vermeidung aller Umwege und Nebenwege im Idealfalle hätte gestalten können, teils auch das Fazit der Forschung ziehen, ohne strenge Bindung an die historische Entwicklung, also nur den Stand der gegenwärtigen Erkenntnis beleuchten. Wer sich für die historische Entwicklung, speziell beim Phenolphthalein, interessiert, findet das nötige Material in einer sehr gewissenhaften Zusammenstellung von Margosches [163¹⁾], wo im übrigen allerdings ein großer Teil der Schlußfolgerungen, die zugunsten der Ionenfarbentheorie sprechen, zu streichen ist.

Wir wollen uns nun vor allen Dingen erst über eine zweckmäßige und scharfe Fragestellung klar werden, um entscheiden zu können, inwieweit die chemische Theorie Beweise für ihre Richtigkeit hat beibringen können.

Wenn behauptet wird, daß die von der Ionenfarbentheorie der Ionisation zugeschriebenen Farbenänderungen in Wirklichkeit auf Konstitutionsänderungen hinauslaufen, so muß unter Berücksichtigung des von jener Theorie ins Feld geführten Materials ganz einwandfrei folgendes bewiesen werden:

I. Jede Farbänderung wird von einer Konstitutionsänderung²⁾ bedingt.

II. Bei unveränderter Konstitution ist auch die Farbe konstant.

¹⁾ Z. f. angew. Chem. **20**, 181; 226 (1907).

²⁾ Im weitesten Sinne des Wortes.

Damit wäre dann bewiesen, daß die bei Salzbildung beobachteten Farbänderungen konstitutiver Natur sind und mit der Ionisation an sich nichts zu tun haben. Es sei aber hier schon im Hinblick auf spätere Erörterungen darauf hingewiesen, daß die Bedingungen für die Vollgültigkeit des oben verlangten Beweises eigentlich verschärft werden müssen, insofern als der Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe aller Wahrscheinlichkeit nach noch viel enger ist, als oben zunächst angenommen. Doch wir wollen nicht zu weit vorgreifen und zunächst das bisherige Beweismaterial zu seinem Rechte kommen lassen¹⁾.

I. Beobachtungen, die für eine Aenderung der Konstitution bei vorliegender Farbänderung sprechen.

Die Ionenfarbentheorie findet ihre beste Stütze in der Tatsache, daß häufig bei der Salzbildung aus farblosen Komponenten farbige Stoffe entstehen oder aus einer farbigen Säure mit einer farblosen Base bzw. einer farbigen Base mit einer farblosen Säure andersfarbige Verbindungen, daß ferner hierbei im Zustande genügender Verdünnung bei den verschiedensten Salzen derselben Säure bzw. derselben Base identische Färbungen wahrgenommen werden können (natürlich in wäßriger Lösung). Hierher gehören vor allen Dingen die anscheinend so zwingenden Versuche Ostwalds mit den Farbsalzen und Wagners mit der Violursäure und den Violuraten.

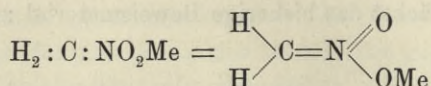
Nichts ist also verständlicher, als daß gerade bei der Salzbildung die chemische Theorie den Hebel ansetzen mußte.

Es sind schon längere Zeit Fälle bekannt, in denen eine Salzbildung ohne Umlagerung nach chemischen Begriffen nicht gut denkbar ist, obwohl die Ansichten hierüber noch bis vor nicht allzulanger Zeit keineswegs übereinstimmten. Es gilt dies z. B. von der Klasse der Nitroparaffine, deren einfachster Vertreter das Nitromethan CH_3NO_2 ist.

Diese Stoffe und zahlreiche andere, von denen dasselbe gilt, sollten eigentlich gar nicht befähigt sein, Salze zu bilden, da dem an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffe keine „Säurewasserstoffnatur“,

¹⁾ Es ist selbstverständlich vollkommen ausgeschlossen, im Rahmen der vorliegenden Arbeit die überaus reichhaltige Literatur über diesen Gegenstand auch nur einigermaßen erschöpfend zu behandeln; es mußte vielmehr Beschränkung auf die allerwichtigsten Typen eintreten, und auch diese konnten meist nur eben gestreift werden, da es sich ja nicht um eine Monographie über die chemische Theorie der Indikatorenwirkung handelt.

d. h. nach neueren Anschauungen keine Neigung zur Abspaltung als Wasserstoffion, zugeschrieben werden kann — nach allem, was wir von dem Verhalten der Kohlenwasserstoffe wissen. Trotzdem liefern die genannten Stoffe sehr wohl charakterisierte Salze; daher liegt die Annahme nahe, daß Vorbedingung für die Salzbildung eine Umlagerung ist, bei der der Wasserstoff vom Kohlenstoff an die NO_2 -Gruppe wandert; für die Salze des Nitromethans würde demnach die Konstitution



denkbar sein.

Die Bildung derartiger Verbindungen ist nun in systematischer Weise von Hantzsch und seinen Mitarbeitern untersucht worden. Es sei das wichtigste Ergebnis dieser Forschungen hier bereits hervorgehoben mit Rücksicht auf die bei einzelnen Stoffklassen vorhandenen augenfälligen engen Beziehungen zwischen chemischer Natur und Farbe. Die Betrachtung der letzteren würde der sicheren experimentellen Grundlage entbehren, wenn die einzelnen Fälle aus dem Zusammenhange herausgelöst und ohne Rücksicht auf das Gesamtergebnis der sehr umfangreichen Untersuchungen behandelt werden müßten.

Das Resultat der Arbeiten von Hantzsch und seiner Schule läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: Der Salzbildung der Nitroparaffine und damit vergleichbarer Stoffe geht tatsächlich eine Konstitutionsänderung voraus. Der Beweis wurde teils chemisch, teils physikochemisch geführt. In manchen Fällen gelang die Darstellung der isomeren, freien Verbindungen (wenn auch zum Teil nicht in reinem Zustande, wegen der oft sehr großen Labilität) oder von Derivaten davon, in anderen Fällen ließ sich der Prozeß der Umwandlung selbst nachweisen oder sogar messend verfolgen [vgl. 53¹⁾, 54²⁾].

Es handelt sich bei den genannten Untersuchungen zunächst um einfache und aromatisch substituierte Nitroparaffine [117³⁾, 118⁴⁾, 121⁵⁾], um Dinitroparaffine [121⁵⁾], Trinitromethan (= Nitro-

¹⁾ Ber. **32**, 575 (1899).

²⁾ Ber. **32**, 3066 (1899).

³⁾ Ber. **29**, 699 (1896).

⁴⁾ Ber. **29**, 2251 (1896).

⁵⁾ Ber. **32**, 607 (1899).

form) [111 ¹⁾, 154 ²⁾, 89 ³⁾, 63 ⁴⁾] sowie das analog zusammengesetzte Cyanoforn [108 ⁵⁾], Trinitrobenzolderivate [110 ⁶⁾], Nitroketone [121 ⁷⁾, 156 ⁸⁾, 68 ⁹⁾, 105 ¹⁰⁾] und Nitrofettsäureester [155 ¹¹⁾]. Alle diese Verbindungen haben das Gemeinsame, daß sie Salze bilden, obwohl sie nach der gewöhnlichen Formulierung keinen „Säurewasserstoff“ enthalten. Die Salzbildung ist hier an eine Umlagerung zu einer tautomeren Verbindung mit ausgesprochenem Säurecharakter geknüpft (über den Beweis siehe weiter unten).

Wenn also in einem der genannten Fälle aus einer farblosen „Säure“ ein farbiges Salz entstand, so war die Veranlassung zu dem Auftreten der Farbe sicher in der Umlagerung zu suchen. In der Tat ließen sich solche farbigen Salze darstellen, z. B. vom Dinitroäthan, m-Nitrophenylnitromethan und Nitroform (gelb), während die Wasserstoffverbindungen in reinem Zustande farblos sind. Bei dem dem Nitroform analogen Cyanoforn waren allerdings Wasserstoffverbindungen und Salze farblos. Von Nitroketonen leiten sich außer farblosen Salzen, die sich natürlich ebenfalls von der freien Wasserstoffverbindung, die keinen sauren Charakter haben kann, konstitutiv unterscheiden, noch gelbe und rote Salze ab, die wegen ihrer Analogie mit den noch zu nennenden Nitrophenolsalzen interessant sind, und für asymmetrische Dinitroketone [69 ¹²⁾] ergaben sich gar noch zwei weitere Reihen verschiedenfarbiger Salze. In allen Fällen konnte die Existenz der beobachteten, in ihrer Farbe von der der Muttersubstanz abweichenden Stoffe auf mögliche Konstitutionsänderungen zurückgeführt werden. Es zeigte sich auch, daß die einzelnen Klassen und selbst Vertreter derselben Klasse von Verbindungen ganz verschiedenen Säurecharakter bzw. verschiedene Neigung zum Uebergange in die tautomere Säure besitzen. So reagiert das Dinitromethan in wäßriger Lösung sehr deutlich sauer, das Dinitroäthan

¹⁾ Ber. **32**, 628 (1899).

²⁾ Ber. **38**, 973 (1905).

³⁾ Ber. **39**, 2472 (1906).

⁴⁾ Ber. **39**, 2478 (1906).

⁵⁾ Ber. **32**, 641 (1899).

⁶⁾ Ber. **42**, 2119 (1909).

⁷⁾ Ber. **32**, 607 (1899).

⁸⁾ Ber. **32**, 600 (1899).

⁹⁾ Ber. **40**, 1523 (1907).

¹⁰⁾ Ber. **42**, 1216 (1909).

¹¹⁾ Ber. **39**, 3154 (1906).

¹²⁾ Ber. **40**, 1533 (1907).

weniger; durch deutlich saure Eigenschaften zeichnen sich vor allem Nitroform und Cyanoform aus.

Beim Nitroform ließ sich rein chemisch nachweisen, daß zwischen Farbe und Konstitution ein enger Zusammenhang besteht, indem sich von diesem Stoffe zwei verschiedene Quecksilberverbindungen ableiten, ein gelbes, den übrigen Salzen durchaus entsprechendes, echtes Salz und eine farblose Verbindung mit ganz abweichenden Reaktionen, die nur als eine das Metall direkt an den Kohlenstoff gebunden enthaltende Verbindung aufgefaßt werden kann, zu deren Bildung beim Quecksilber nach seinem sonstigen Verhalten am meisten Neigung vorauszusetzen ist (Ley [154¹⁾]). Die farblose Verbindung entspricht also dem freien Nitroform, das gelbe Salz leitet sich gleich allen anderen echten Salzen von einer isomeren Säure ab. Daraus kann auch geschlossen werden, daß das Nitroform selbst, das in reinem Zustande ebenso wie in nichtwäßrigen Lösungen als echtes Trinitromethan farblos ist, in Wasser dagegen sich mit gelber Farbe löst, in diesem Zustande ebenfalls die den gelben Salzen zuzuschreibende Konstitution (Wasserstoff vom Kohlenstoff gelöst) besitzt. Es würde also Nitroform sich scheinbar so verhalten, wie es die Ionenfarbentheorie für eine ziemlich starke, farblose Säure mit gelbem Anion verlangt: in ungespaltenem Zustande (Reinheit, Lösung in nicht ionisierenden Lösungsmitteln) farblos, im Ionenzustande gelb; die Salze haben dann natürlich im Zustande der wäßrigen Lösung ebenfalls die Ionenfarbe (gelb). Gelb sind sie aber auch in festem, wasserfreiem Zustande und entsprechen darin ebenfalls vielen Beispielen farbiger Salze, die die Ionenfarbentheorie aus farblosen Komponenten durch bloße Ionisation ableitet. Es sei hier wieder nur an die im festen, wasserfreien Zustande wie in Lösung roten Phenolphthaleinsalze erinnert.

Wir wollen nun fortan mit Begriffen operieren, die Hantzsch [53²⁾, 59³⁾] zur Bezeichnung dieser und ähnlicher Arten von Isomerie eingeführt hat. Wir nennen eine Säure, die aus einem gewöhnlich nicht oder doch nicht in erheblichem Umfange als sauer anzusehenden Stoffe durch Umlagerung entsteht, eine *aci*-Verbindung, die abgeleiteten Salze, Ester usw. *aci*-Salze, *aci*-Ester usw. Wenn anderseits ein Stoff für gewöhnlich als Säure aufzufassen ist, weil ihm echte Salze der-

¹⁾ Ber. **38**, 973 (1905).

²⁾ Ber. **32**, 577 (1899).

³⁾ Ber. **38**, 1000 (1905).

selben Konstitution entsprechen, so nennen wir diejenige isomere Verbindung, die zur Salzbildung nicht oder doch nur weniger befähigt ist oder sein kann, die zugehörige *pseudo*-Säure. Dieses Verhältnis würden wir also bei der Violursäure anzunehmen haben, wenn wir deren Salze als anders konstituiert auffassen müssen, als die Säure selbst; denn der Name sagt ja schon, daß die Säure Farbcharakter hat, und wenn sie in freiem Zustande, wie das bei der Violursäure zutrifft, farblos ist, so ist diese Form dann die der echten Säure isomere *pseudo*-Säure. Dieselbe Bezeichnung werden wir sinngemäß auch auf Basen anwenden und dann von *pseudo*-Basen sprechen können, während für die den *aci*-Verbindungen entsprechenden Fälle das Präfix *baso*-reserviert ist. In vielen Fällen wird man übrigens nicht mit Sicherheit entscheiden können, welche Bezeichnung zu Recht besteht, wenn nämlich über die Stärke der Isomeren keine Anhaltspunkte vorliegen oder stärkere Umlagerungsprodukte neben schwächeren existieren können; in diesem Falle möge die Bezeichnung Pseudoverbindungen (gewöhnlich, nicht kursiv gedruckt) als der weitere Begriff gelten.

Es sei nun ferner noch auf die Aethylnitrolsäure und auf die α -Oximidoketone (Isonitrosoketone) mit der Gruppe CO.CNOH [34¹⁾] hingewiesen, von denen die erstere wegen der bei der Salzbildung zu beobachtenden auffälligen Farberscheinungen, die letzteren außerdem wegen ihrer Konstitutionsbeziehungen zu den α -Oximidooxazolonen und der Violursäure unser Interesse beanspruchen. Beide Stoffe können nach ihrer chemischen Zusammensetzung echte Säuren sein, da hier der fragliche (Oxim-)Wasserstoff nicht an Kohlenstoff gebunden ist. Trotzdem leiten sich aber ihre Salze aller Wahrscheinlichkeit nach von Verbindungen anderer Konstitution ab.

Die Salze der Aethylnitrolsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{OH}$ [44²⁾, 102³⁾] existieren in einer roten und einer farblosen Reihe; die letztere ist die stabilere, wie sich aus der geringeren Explosivität und aus dem Umstande ergibt, daß die roten (Erythro-)Salze durch Licht bei wenig gesteigerter Temperatur offenbar katalytisch in die farblosen (Leuko-)Salze verwandelt werden. Beide Reihen Salze liefern auch Ester, die farblos sind, sich aber in ihren Reaktionen so unterscheiden, wie die Pseudosäure von den Leukosalzen. Die Erythronitrolate stehen der

¹⁾ Ber. **32**, 3101 (1899).

²⁾ Ber. **31**, 2854 (1898).

³⁾ Ber. **42**, 889 (1909).

freien Säure konstitutiv näher als die Leukonitrolate, denn aus diesen läßt sich nicht mehr die Säure zurückgewinnen, während jene beim Ansäuern die Säure regenerieren. Beim Uebergange in die Leukoreihe findet also eine irreversible Strukturänderung statt, wegen deren die Leukosalze besser Isonitrolate [102¹⁾] genannt werden.

Von der freien Säure sind aber ziemlich sicher beide Salzreihen konstitutiv verschieden wegen ihres abweichenden chemischen Verhaltens, das sich auch in der verschiedenen Explosivität widerspiegelt.

Abweichend von dem der freien Säure — und das gilt besonders auch für die farblose, also der freien Säure scheinbar gleichfarbige Leukoreihe (s. weiter unten) ist auch das optische Verhalten der Salze, so daß wir auch hier den engsten Zusammenhang zwischen beiden Kriterien haben.

Von größter Wichtigkeit für den Nachweis der Umlagerung bei der Salzbildung durch einen Konstitutionsbeweis, also auch in rein chemischem Sinne — was bei der früher, gelegentlich auch jetzt noch vorhandenen Ueberschätzung²⁾ der „direkten“ chemischen gegenüber den „nur indirekten“ physikochemischen Beweisen besonders überzeugen mußte —, waren die Ergebnisse der Untersuchungen an Nitrophenolen (Hantzsch und Mitarbeiter [61³⁾, 65⁴⁾, 66⁵⁾, 67⁶⁾, 70⁷⁾, 87⁸⁾, 96⁹⁾, 149¹⁰⁾]. Wir müssen darum bei diesen etwas länger verweilen. Im Gegensatze zu früheren Angaben wurde zunächst nachgewiesen, daß die freien Nitrophenole, selbst Pikrinsäure, in wirklich reinem Zustande fast farblos sind (mit Ausnahme des o-Nitrophenols, das auch in festem Zustande deutlich stärker gelbe Farbe zeigt). Farblos sind auch die gewöhnlichen Nitrophenoläther, die übrigens schon länger bekannt waren. Im Gegensatze dazu sind jedoch die Nitrophenolsalze sämtlich intensiv farbig (meist gelb). Es

¹⁾ Ber. 42, 889 (1909).

²⁾ Den Entdecker dieser Isomeriefälle, der seine Schätzung physikochemischer Forschung mehr als genug bewiesen hat, trifft damit nicht der geringste Vorwurf; es war nur natürlich, daß er unter Berücksichtigung der Zeitströmung die rein chemische Natur dieses Beweises besonders hervorhob.

³⁾ Ber. 39, 1084 (1906).

⁴⁾ Ber. 39, 3072 (1906).

⁵⁾ Ber. 39, 3080 (1906).

⁶⁾ Ber. 40, 330 (1907).

⁷⁾ Ber. 40, 1556 (1907).

⁸⁾ Ber. 39, 1105 (1906).

⁹⁾ Ber. 39, 1073 (1906).

¹⁰⁾ Ber. 42, 167 (1909).

war nun von allergrößter Wichtigkeit, festzustellen, daß die Salze von den freien Nitrophenolen konstitutiv verschieden sind. In der Tat gelang es, eine neue Reihe von Aethern aus Nitrophenolsalz zu gewinnen, welche sich durch ihre Farbe — rot — von den schon bekannten, farblosen Aethern fundamental unterscheiden. Damit wäre der rein chemische Nachweis der verschiedenen Konstitution der freien Nitrophenole und ihrer Salze geliefert, wenn nicht zwischen der Farbe der letzteren (also der *aci*-Salze) und der der *aci*-Aether ein immerhin bedeutender Unterschied bestände, der die beiden Klassen von Derivaten nicht ohne weiteres vergleichen läßt. Aber auch diese Unstimmigkeit konnte noch beseitigt werden durch die Entdeckung einer Reihe von roten *aci*-Salzen neben gelben, welche vollkommene Seitenstücke zu dem bereits bekannten gelben und roten Thallopikrat darstellen und ihre Farbverschiedenheit auch im wasserfreien, neutralen Zustande bewahren. Damit ist der Kreis so ziemlich geschlossen, wenn man auch vielleicht noch wünschen könnte, daß auch die rein gelben Aether und die farblosen Salze dargestellt werden könnten. Aber man darf eben von einem rein chemischen Konstitutionsbeweis auch nichts Ungebührliches verlangen, da man mit der Unbeständigkeit so vieler an sich existenzfähiger Stoffe rechnen muß. Es ist im Zusammenhange damit auch möglich gewesen, für das in mancher Hinsicht noch aufklärungsbedürftige Verhalten der Nitrophenole eine plausible Deutung zu finden. Hierher gehört vor allem die relativ stark gelbe Farbe des *o*-Nitrophenols und die relativ viel zu große Stärke der Pikrinsäure. Man wird sich diese Verhältnisse nun auf Grund folgender Ueberlegung [61¹⁾] erklären können.

Bei den freien Nitrophenolen — und dasselbe gilt für alle Pseudoverbindungen — besteht ein Gleichgewicht zwischen den beiden ungespaltenen Formen, hier also zwischen Nitrophenol und *aci*-Nitrophenol. Die Lage dieses Gleichgewichts kann sehr verschieden sein. Beim stärker gelben *o*-Nitrophenol würde man also ein relativ großes Verhältnis von *aci*-Nitrophenol zu Nitrophenol anzunehmen haben. Die *aci*-Verbindungen sind ferner stets stärker sauer als die normalen Verbindungen. Nun ist im ganzen das System (*aci*- + normal) erheblich stärker sauer als das nicht substituierte Phenol, anderseits in der Regel (Farbe!) neben viel ungespaltenem normalem nur wenig ungespaltenes *aci*-Nitrophenol im Gleichgewichte vorhanden; denn auch die festen Stoffe muß man, um nicht in Widersprüche mit dem Massen-

¹⁾ Ber. 39, 1084 (1906).

wirkungsgesetze und der Phasenregel zu geraten, als Gleichgewichtssysteme, und zwar im Zustande fester Lösung, ansehen. Daraus folgt, daß die *aci*-Verbindung in Wirklichkeit noch viel stärker sauer ist als die normale, daß also die abnorm hohe Verstärkung, welche Nitrosubstitution im Gegensatze zu Halogensubstitution in sauren Verbindungen hervorbringt (das geht aus den bekannten Affinitätsmessungen hervor, die als klassisch wohl nur eben genannt zu werden brauchen), nicht so sehr auf die Verstärkung der eigentlichen, normalen Verbindung, sondern auf das Auftreten der viel stärker sauren *aci*-Verbindung zurückzuführen ist. In der Lösung des betreffenden Nitrophenols in Wasser wird nun durch Leitfähigkeitsmessung eine viel kleinere Affinitätskonstante gefunden als der Stärke der *aci*-Verbindung entsprechen würde; da die Ionen im wesentlichen dann von letzterer herrühren müssen, so könnte man — bei oberflächlicher Betrachtung — schließen, daß durch die Ionisation die normale Verbindung ganz aufgebraucht werden müßte, und die relativ geringere Leitfähigkeit widerspruchsvoll finden. Sieht man aber näher zu, so kommt man zu dem Ergebnis, daß der ungespaltene Anteil einer noch so starken Säure niemals auf Null herabgehen kann, weil andernfalls für die Affinitätskonstante (K) gelten müßte: $K = \infty$. Daher muß der geringen Konzentration an ungespaltener *aci*-Verbindung ein außerordentlich vielmal größerer Betrag an ungespaltener normaler Verbindung im wäßrigen Säuregleichgewichte entsprechen, ebenso wie in den ja nur schwach gefärbten¹⁾, festen Nitrophenolen. Darum ist neben ionisiertem *aci*-Nitrophenol stets auch ungespaltenes *aci*-Nitrophenol und daneben natürlich dann ungespaltenes normales Nitrophenol samt seinem Ion (dieses in untergeordnetem Maße) vorhanden. Die Affinitätskonstante des Systems muß also ganz erheblich kleiner ausfallen, als in dem nicht realisierbaren Falle einer Lösung von reiner *aci*-Verbindung. Es handelt sich also um das vollständige Analogon zur Kohlensäure, bei der als ungespaltener Anteil ja außer der freien wirklichen Säure H_2CO_3 auch noch das unverändert gelöste CO_2 in Anrechnung kommt. Aehnliche Betrachtungen können für die abnorm schwache Flußsäure im Hinblick auf die von ihr bevorzugte Bildung von Doppelmolekeln gelten, ebenso auch für das Wasser. Ein weiteres Analogon ist das Ammoniumhydroxyd, das

¹⁾ Das darf man hier sagen, da die normale Verbindung, als Lösungsmittel aufgefaßt, durch die stark gelbe *aci*-Verbindung gefärbt erscheint, vgl. [66] Ber. 39, 3087 (1906).

bekanntlich gleichfalls mit einem Nichtelektrolyten, eben dem freien NH_3 , und zwar in sehr erheblicher Menge, im Gleichgewicht steht. Hier haben wir also Fälle, die sich durchaus mit dem der Pseudo-säuren vergleichen lassen: beiderseits wird die Affinitätskonstante für den eigentlichen Elektrolyten zu klein gefunden, weil der ungespaltene Anteil mit einer Gleichgewichtskonzentration von dissoziativ unwirksamem Stoff, also sozusagen einem Ballast, behaftet ist. Im Falle der *aci*-Nitrophenole ist dieser Ballast nicht ganz unnütz, da auch die normalen Verbindungen sich ionisieren können, wenn auch unvergleichlich viel schwächer als die *aci*-Stoffe. So ist denn die scheinbare, der Messung zugängliche Affinitätskonstante eine Funktion der Affinitätskonstanten der beiden isomeren Formen sowie der „Umwandlungskonstante“, d. h. des Verhältnisses der im Gleichgewichte miteinander stehenden Konzentrationen der ungespaltenen, freien Nitroverbindungen.

Bei weiterer Substitution können nun alle drei für die scheinbare Affinitätskonstante maßgebenden Größen beeinflusst werden, und daraus lassen sich sehr verschiedene Möglichkeiten von Aenderungen im kolorimetrischen und konduktometrischen (aus Leitfähigkeitsmessungen hervorgehenden) Verhalten ableiten. Für eine genaue rechnerische Auswertung fehlen vorläufig noch die erforderlichen präzisen Unterlagen, doch kann wohl kein Zweifel bestehen, daß nur experimentelle Schwierigkeiten eventuell eine Berechnung vereiteln könnten. Schon jetzt läßt sich aber mancher scheinbare Widerspruch im Verhalten der Nitrophenole aufklären. Das o-Nitrophenol z. B. ist im festen Zustande wahrscheinlich deswegen so abnorm gelb, weil es eine hohe Umwandlungskonstante hat. Ferner ist wahrscheinlich seine normale Form relativ stark, seine *aci*-Form relativ schwach, so daß im ganzen eine relativ geringe Verstärkung herauskommen kann; beim p-Nitrophenol ist es vermutlich umgekehrt. So läßt sich vielleicht der bisher unerklärte Widerspruch in der verstärkenden Wirkung der Nitrogruppe gegenüber dem der Halogene mit Rücksicht auf die Reihenfolge o-, m-, p- lösen. Auch die Farbe seiner wäßrigen Lösung läßt auf die Existenz beträchtlicher Gleichgewichtskonzentrationen an ungespaltenen *aci*-Form beim o-Nitrophenol schließen; infolgedessen ist die Farbintensität nur symbar aber nicht proportional der Leitfähigkeit (Hantzsch [61¹], Scharwin [192²]).

¹) Ber. 39, 1093 (1906).

²) Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 42, 237 (1910).

Beim Eintritte weiterer Nitrogruppen sind wiederum sinngemäß verschiedene Möglichkeiten der Beeinflussung der drei Konstanten denkbar. Besonders interessant ist das Verhalten der Pikrinsäure. Wir haben hier eine praktisch farblose freie Säure, also eine sehr kleine Umwandlungskonstante, aber eine sehr stark saure Natur des ganzen Systems. Es würde sich aus der letzteren mit Notwendigkeit die Annahme eines ganz ungewöhnlich großen Einflusses dieser Substitutionsart auf die Stärke der Säurenatur des Phenols herleiten. Auch diese Beobachtung steht nicht ohne Analogie da; denn bei der basischen Natur der Alkylamine haben wir (natürlich *cum grano salis*) etwas Aehnliches. Auch da ist die Verstärkung nur mäßig und steigt erst auf einen ganz ungeheuren Betrag bei der Entstehung der Tetraalkylammoniumbase. Doch handelt es sich hier in allererster Linie wohl gewissermaßen um die Versperrung eines Ventils, dessen Wirkung die Stärke der Aminbasen nicht über einen gewissen Betrag kommen läßt. Auch für Aminbasen ist ja, wie für das Ammoniak, die Existenz eines Gleichgewichts zwischen Amin, Wasser und echter Base nachgewiesen worden (also ein Analogon zum Pseudostoffgleichgewicht¹⁾ [175²⁾]). Die Wirkung einer Substitution wird sich also auch hier teils auf die Stärke der echten Base, teils auf das Hydratationsgleichgewicht erstrecken; eine Verstärkung des Pseudostoffes ist hier im Gegensatze zu dem Beispiele der Nitrophenole nicht möglich, weil hier der Pseudostoff, das Amin, gar kein Elektrolyt ist, also auch keine basischen Eigenschaften hat. Im Tetramethylammoniumhydroxyd z. B. aber ist ja gar nicht mehr genug Wasserstoff vorhanden, daß Wasser abgespalten werden könnte, und darum kann hier von einer „Ventilöffnung“ nicht mehr die Rede sein; das Ventil wird gänzlich gesperrt, während die niedere Substitution es lediglich stärker belastet, und wir haben ein sprunghaftes Emporschnellen der Affinitätskonstante.

Das Verhalten der Pikrinsäure fordert zu einer entsprechenden Betrachtung geradezu heraus. Doch haben wir es hier mit etwas abweichenden Verhältnissen zu tun. Hier ist das einzige Ventil — um im Bilde zu bleiben — die Umlagerung in die normale Verbindung, wenn wir von der *aci*-Verbindung ausgehen wollen. Daß aber die Möglichkeit hierzu versperrt sein soll, ist sofort als unhaltbare An-

¹⁾ Hantzsch u. Sebaldt, Z. f. physik. Chem. **30**, 258 (1899); Hantzsch u. Vagt, Z. f. physik. Chem. **38**, 705 (1901).

²⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 1379 (1907).

nahme zu widerlegen. Denn dann müßte ja die freie Pikrinsäure nicht farblos, sondern als reine *aci*-Verbindung tiefgelb sein. Nehmen wir nun an, daß die Säurefunktion des echten Nitrophenols auch im Triderivat gegenüber dem Phenol selbst keine abnorm große Verstärkung infolge der negativierenden Substitution erfahren hat, was im Hinblick auf das Verhalten der entsprechenden Halogenverbindungen naheliegt, so müssen wir den Grund für die abnorm große Stärke der Pikrinsäure in einer abnormen Zunahme der Stärke der *aci*-Verbindung beim Eintritte der dritten Nitrogruppe suchen. Damit ist freilich für eine eigentliche Erklärung des Phänomens nichts gewonnen; denn es wird die Abnormität lediglich vom Säurewasserstoff des Phenols nach dem an der Nitrogruppe sitzenden der *aci*-Verbindung verschoben.

Jedoch ist zu berücksichtigen, daß im Falle der Nitrosubstitution besondere, ganz eigenartige Verhältnisse vorliegen, so daß ein Vergleich mit der Halogensubstitution nicht gut möglich ist. Die Nitrogruppe bindet ja selbst Wasserstoff und sonstige damit gleichsinnig polare Atome oder Gruppen. Auf dieser Betätigung der Nitrogruppe als negatives (Säurenatur-) „Affinitätszentrum“ beruht ja gerade die Entstehung der *aci*-Formen der Nitroparaffine usw. wie auch der Nitrophenole, sie ist die Veranlassung zur „Wanderung des Wasserstoffs“ in den erwähnten Desmotropiefällen¹⁾. Es ist darum wohl möglich, daß ein derartiger Substituent unter bestimmten strukturchemischen Verhältnissen besondere, abnorm starke Wirkungen äußert; ob diese sich in unserem Falle nur auf das Affinitätszentrum der *aci*-Verbindung oder auch auf das des normalen Phenols erstrecken, entzieht sich vorläufig der Beurteilung.

Es fehlt ja überhaupt noch eine eigentliche Theorie der Beeinflussung von Affinitätszentren durch Substitution und konstitutive Verhältnisse. Unsere Kenntnisse sind auf gewisse empirische Regeln mit besonderer Rücksicht auf geometrische Beziehungen beschränkt. Doch ist wohl zu hoffen, daß die neuere Entwicklung der Valenzlehre auch in dieses Gebiet einen tieferen Einblick gestatten wird.

Es ist vielleicht nützlich, auf die Frage näher einzugehen, warum in Fällen, wie in denen der Nitroparaffine, Nitrophenole usw., die freie Wasserstoffverbindung in reinem (festem oder flüssigem) Zustande

¹⁾ Die genannte Betätigung der Nitrogruppe gibt infolge der dadurch bewirkten Konstitutionsänderung die Veranlassung zu der auffälligen Farbänderung. Im Gegensatz dazu bleibt eine solche bei Halogensubstitution in der Regel aus. Ueber eine Ausnahme siehe Ber. **40**, 4875 (1907) [116].

sowie in nichtwäßriger (manchmal auch sogar in wäßriger) Lösung die *pseudo*-Form bevorzugt, während sich Salze und Ionen ganz vorherrschend von der *aci*-Form ableiten. Bisher ist offenbar als das Primäre die Desmotropie der Wasserstoffverbindungen angesehen worden, ein Gesichtspunkt, von dem aus sich gewiß alle an den genannten Stoffen zu beobachtenden Tatsachen befriedigend erklären lassen. Doch ist hierin eine gewisse Einseitigkeit zu erkennen, insofern als z. B. für die Salze ohne Zweifel ebenfalls Desmotropiegleichgewichte bestehen als einfache Konsequenz der chemischen Massenwirkung. Die Bevorzugung der Wasserstoffverbindungen als Ausgangspunkt bei der Betrachtung der Umlagerungsverhältnisse beruht wohl auf der Tatsache, daß gerade Wasserstoffverbindungen oft im Gegensatz zu anderen auffällig umwandlungsfähig sind, derzufolge sich die Ansicht von besonders großer „Beweglichkeit“ des Wasserstoffatoms in der Molekel ausgebildet hat. Diese „Beweglichkeit“ hat natürlich keinerlei Beziehungen zu den physikalischen Eigenschaften des gasförmigen Wasserstoffs. Es werden vielmehr vielfach Fragen der Affinitäts-polarität eine Rolle spielen. Daß Elemente (oder Radikale) mit ausgesprochen polarer Affinität, wie z. B. die Alkalimetalle, sich mit Vorliebe an Zentren entgegengesetzt polarer Affinität anlagern, erklärt die Stabilität derartiger Verbindungen (soweit desmotrope Umwandlungen in Frage kommen) [vgl. 61¹⁾]. Da der Wasserstoff viel weniger ausgesprochene polare Affinität besitzt, werden seine Verbindungen seltener in einer bestimmten Form stabilisiert oder doch relativ leicht zu einer Umwandlung zu veranlassen sein.

Das Beispiel der Nitrophenole gibt Veranlassung, auf die hier vorliegenden Affinitätsbeziehungen etwas näher einzugehen. Wir haben hier das echte Phenol, das wir mit $(\text{NO}_2\text{RO})\text{H}$ bezeichnen wollen, die *aci*-Verbindung $(\text{ORNO}_2)\text{H}$ (der Wasserstoff sitzt stets an der ihm in der Formel benachbarten Stelle der Molekel) und die entsprechenden Salze $(\text{NO}_2\text{RO})\text{Me}$ und $(\text{ORNO}_2)\text{Me}$. Von beiden Reihen von Verbindungen leiten sich ferner noch die Anionen $(\text{NO}_2\text{RO})'$ bzw. $(\text{ORNO}_2)'$ ab. Während die Salze beider Reihen ungefähr gleich starke Elektrolyte sind, muß die freie *aci*-Verbindung eine wesentlich stärkere Säure sein, als das Phenol, da z. B. bei der Pikrinsäure die wäßrige Lösung praktisch vollständig die gelbe Farbe zeigt, die in den Pikraten stabilisiert ist. Die Konstitution der Pikrate entspricht der Neigung z. B. des Kaliums, sich an die am stärksten entgegen-

¹⁾ Ber. 39, 1088 (1906).

gesetzt (negativ) polare Stelle der Molekel, eben die NO_2 -Gruppe, zu binden. Wir haben also letztere gegenüber dem Phenolsauerstoff als das stärker negativ polare Affinitätszentrum anzusehen.

Der Begriff der Negativität hängt aber auch eng mit der elektrochemischen Betätigung zusammen.

Betrachten wir jetzt eine wäßrige Lösung von Pikrinsäure. In dieser haben wir den gelösten Stoff im Zustande weitgehender elektrolytischer Dissoziation. Bei der letzteren tritt bekanntlich an Stelle des Wasserstoffs einer Säure ein negatives Elektron. Auch den Elektronen darf man jetzt wohl, was noch vor nicht allzulanger Zeit für widersinnig gegolten hätte, eine bestimmte Affinität, eine bestimmte Neigung für positive¹⁾ (bei dem \oplus) oder für negative¹⁾ Atome bzw. Gruppen (bei dem \ominus) zuschreiben. Elektroaffinität ist ja bekanntlich ein mit bemerkenswertem Erfolge bereits zur Systematik verwandter Begriff, und daß die Affinität nichts Einseitiges ist, sondern sich stets aus zwei Komponenten zusammensetzt, je nach der Natur der in Betracht kommenden Stoffe, ist eine nunmehr ebenfalls geläufig gewordene Vorstellung. Daß man im Gegensatze hierzu die Elektroaffinität nur einseitig betrachtet hat, ist wohl leicht so zu erklären, daß man sich immer noch gescheut hat, mit den Elektronen als etwas Reellem zu operieren; dieser Gesichtspunkt kommt jetzt aber nicht mehr in Frage, denn einerseits ist ihre Existenz physikalisch ziemlich sichergestellt, und sodann darf man, wie es z. B. auch Nernst²⁾ tut, mit großer Berechtigung die Ionen als chemische Elektronenverbindungen ansehen, da sie das Hauptkriterium dieser Verbindungen, die Unterordnung unter die stöchiometrischen Grundgesetze, an sich tragen. Der Schritt zu der Annahme einer bestimmten Affinität zu anderen Atomen (wenn wir das Elektron als Elektrizitätsatom bezeichnen wollen) und konsequenterweise natürlich auch zum entgegengesetzten Elektron, ist darum wohl nicht allzuweit und allzukühn. Bei der Ionisation einer Säure haben wir also die Verbindungen HX und $\ominus\text{X}$, wenn X den Säurerest bezeichnet. Welche der beiden Verbindungen überwiegen wird, läßt sich nur bei Kenntnis der Affinitätsgrößen in den beiden Fällen vorhersagen. Auch dafür gibt es aber einen sicheren Anhalt in der freien Bildungsenergie der betreffenden Verbindungen, deren Maß im Falle der Elektronenverbindung die Zersetzungsspannung ist. Nehmen wir nun an, daß das negative Elektron

¹⁾ Die ja eben deswegen so genannt werden!

²⁾ Ber. 40, 4625 (1907).

ausgesprochenere Affinität zu elektronegativen Atomen oder Gruppen hat, als das Wasserstoffatom, so wäre der verstärkende Einfluß negativierender Substitution einfach zu erklären. Wir haben stets eine Konkurrenz des Wasserstoffatoms und des negativen Elektrons um den besten Platz, d. h. an der negativsten Gruppe, in der natürlich der Wasserstoff als der schwächere Teil unterliegen muß, falls die fragliche Gruppe selbst zu beiden nur dieselbe oder zum Elektron gar noch eine höhere Affinität besitzt. Das letztere ist aber zu erwarten, sobald die Negativität der betreffenden Gruppe erheblich ist, denn sonst wäre es ja eben keine negative Gruppe. Mehr indifferente Gruppen, wie der reine Phenolrest, können zum Wasserstoff eine so viel höhere Affinität besitzen, daß die Affinitätssumme hier größer wird als gegenüber dem Elektron. Darum sind die Phenole selbst schwache Elektrolyte. Erfolgt negativierende Substitution, so wird die Affinitätssumme in bezug auf das Elektron größer, gegenüber dem Wasserstoff kleiner, und es tritt eine andere Verteilung ein. Daß auch für diese Phänomene das Massenwirkungsgesetz gilt, ist dann als weiterer Beweis für die prinzipielle Gleichheit von gewöhnlichen und Elektronenverbindungen anzusprechen. Mit der fortschreitenden Negativierung auch der *aci*-Gruppe muß sich also auch für diese, gerade wie für den Phenolsauerstoff, das Verteilungsverhältnis zugunsten des Elektrons verschieben, aber wohl deswegen schneller, weil die an sich stark negative Nitrogruppe relativ nur wenig verstärkt zu werden braucht, damit sie einen absolut stärkeren Affinitätzuwachs erfährt als die Phenolgruppe. Eine vollkommene „Ventilsperrung“, also eine gänzliche Unterdrückung der Normalform ist hier schon deswegen nicht denkbar, da nach dem Massenwirkungsgesetze außer der Affinität eben auch noch die Konzentration maßgebend ist. So wird einerseits stets eine gewisse Konzentration an Wasserstoffverbindung, d. h. ungespaltener Säure der *aci*-Form, vorhanden sein; andererseits kann aber auch im Kampfe um das Sauerstoffatom der Wasserstoff das Elektron nicht völlig verdrängen, d. h. neben noch so viel ungespaltener Normalform muß auch etwas Normal-elektronverbindung, also etwas Normalformion, bestehen bleiben. In welchem Verhältnis die Veränderung der Affinitäten an den beiden Bindungsstellen bei fortschreitender Substitution vor sich geht, darüber läßt sich wegen Mangels an geeignetem Material absolut nichts sagen. Eine Aufklärung dieser Verhältnisse ist wegen ihrer großen prinzipiellen Bedeutung sehr zu wünschen und wohl auch zu erhoffen.

Noch ein Punkt sei kurz erörtert, um Mißverständnissen vorzu-

beugen. Man könnte auf den Gedanken kommen, daß gleichzeitig das Elektron an der Nitrogruppe und der Wasserstoff am Sauerstoff addiert werden könnte, was zu ganz unhaltbaren Konsequenzen führen muß. Da aber das negative Elektron, mit dessen Verteilung wir uns eben beschäftigt haben, im wesentlichen wohl vom Hydroxylion des Lösungswassers herrührt, so muß sich gleichzeitig mit der Aufnahme des negativen Elektrons der Wasserstoff ionisieren, indem er dabei dem Hydroxyl seine verlorene negative Ladung wiedergibt und selbst eine positive erhält oder behält. Nur wenn an irgend einer anderen Stelle der Molekel gleichzeitig eine positive Ladung Platz findet, kann der Wasserstoff an seinem Platze bleiben, und es würde dann der eine Typus der Ionen amphoterer Elektrolyte mit einer doppelten Ladung, die nach außen unwirksam ist (Zwitterion, also unfähig zur elektrolytischen Leitung), entstehen.

Wie wir gesehen haben, kann das Verhältnis der Normal- zur *aci*-Form je nach der Natur des mit dem Wasserstoffatom konkurrierenden zweiten Atoms im Derivat sehr viel anders sein, als in der Wasserstoffverbindung. Konkurriert nun ein Alkalimetall mit dem Elektron, so stehen sicherlich die Aussichten für das Elektron weniger günstig, obwohl nicht ohne weiteres behauptet werden soll, daß es unterlegen sein müsse. Hier kommt der Ionisation aber ein anderer Umstand zu Hilfe. Auch das Alkalimetall besitzt ja eine bestimmte Affinität gegen jeden einzelnen Stoff und ebenso gegen das positive Elektron. Letzteres befindet sich aber im Lösungswasser an Wasserstoff gebunden, verläßt diesen jedoch, sowie sich ihm ein Atom mit höherer Affinitätssumme bietet, gerade wie das negative Elektron es mit dem Hydroxyl macht. Die Elektroaffinität des Alkalimetalles kommt also der Ionisation hier in viel höherem Maße zu statten, als die des Wasserstoffs bei Säuren, bei denen sich dem positiven Elektron kein neues, stärker elektroaffines Atom darbietet. Wir kommen also zu einem regelrechten, komplizierten Gleichgewichte zwischen sechs verschiedenen Atomgattungen unter Einrechnung zusammengesetzter Komplexe, des Hydroxyls und des etwaigen zusammengesetzten Säurerestes.

So unterliegt zwar in der Lösung das Kalium scheinbar dem negativen Elektron, aber nur deshalb, weil es selbst einen besseren Partner gefunden hat als den Säurerest, nämlich das positive Elektron. Ganz kann die Kaliumverbindung in der Lösung aber nicht verschwinden, sondern es bleibt unter allen Umständen eine kleine Gleichgewichtskonzentration davon bestehen, und zwar ist hier das Kalium fast ausschließlich in

aci-Bindung vorhanden, vermutlich in demselben Grade, wie im festen Salz.

Es ergibt sich also der Schluß, daß das Umwandlungsverhältnis auch in gemeinsamer Lösung bei dem ungespaltenen Salze ungleich größer ist als bei der ungespaltenen Säure. Alle diese Verhältnisse sind ja aber gerade dasjenige, was die Stärke der beiden Formen, das Umwandlungsverhältnis sowie als Funktion aller drei Größen die scheinbare Stärke der Säure bestimmt. Wenn also für die normale und für die *aci*-Form der Säure eine bestimmte Konstante angenommen wird sowie ein bestimmtes Umwandlungsverhältnis, dann ist damit auch das Verhältnis des ungespaltenen Salzes beider Formen festgelegt, falls man nur ein praktisch vollkommen gespaltenes Salz für beide Formen annimmt. Es wird sich dann nämlich das Metall auf die beiden Formen im Verhältnis ihrer Ionenkonzentrationen verteilen (also analog der Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren). Es muß das hier besonders betont werden mit Bezug auf einen Versuch von Acree [3¹⁾], aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gebiet der Pseudoverbindungen (es handelt sich bei ihm um das Phenylurazol) die Möglichkeit einer abnorm geringen Hydrolyse herzuleiten, was umso unverständlicher ist, als er selbst angibt, die strenge Beweisführung Kauffmanns (s. weiter unten) gegen die Möglichkeit eines solchen Phänomens (bei Ausschluß besonderer Umstände) zu kennen. Der Fehler liegt hier darin, daß er für das Salz einen von dem der freien Säure verschiedenen Umwandlungsfaktor annimmt, ohne dabei zu erkennen, daß das nur möglich ist, wenn die beiden Formen, die er praktisch gleich stark sauer annimmt, sehr verschieden stark sind. Dann aber reguliert sich das Verteilungsverhältnis beim Salz in sehr einfacher Weise von selbst, wie oben dargelegt, ohne daß die Möglichkeit besteht, irgend eine willkürliche Annahme zu machen; man muß nur, wie dort geschehen, die Salze als praktisch vollkommen und gleich stark gespalten ansehen. Es läßt sich leicht ableiten, daß die Berechnung einer abnormen Hydrolyse damit vollkommen ins Wasser fällt. Im übrigen geht Acree von der an sich plausiblen Ansicht aus, daß das Alkalimetall mehr zum Carbonylsauerstoff als zum Stickstoff hingezogen werde.

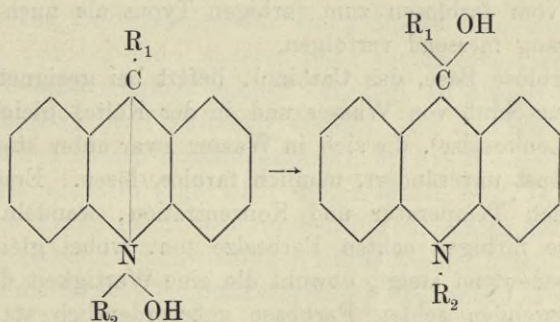
Bei der Pikrinsäure und den übrigen Nitrophenolen kann man, wie oben mitgeteilt, drei Reihen verschiedenfarbiger und konstitutiv verschiedener Verbindungen als sichergestellt annehmen. Ein Hinweis

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 38, 31 (1907).

auf die konstitutive Verschiedenheit der freien Pikrinsäure von den Pikraten ist vielleicht auch in der sehr verschieden großen Explosivität beider Stoffklassen zu erblicken.

Den Pseudosäuren sind in jeder Hinsicht die nicht minder interessanten Pseudobasen an die Seite zu stellen. Hier spielen eine wichtige Rolle die Untersuchungen über die Alkyl- oder Alkylaryl-Acridinumhydroxyde (Hantzsch und Kalb [101¹⁾]); sie interessieren wegen der mit einer starken, zeitlichen Abnahme der Leitfähigkeit verbundenen und daher genau zu verfolgende Umlagerung; diese führt schließlich zu den — im Gegensatz zu den obengenannten, starken, echten Basen — Nichtelektrolytcharakter tragenden Acridolderivaten, deren Verhältnis zu den echten Basen dem einer *pseudo*-Säure zu einer echten Säure entspricht.

Die Reaktion verläuft in folgendem Sinne:



Genau ebenso ist das Verhältnis der *pseudo*-Charakter tragenden Leukobasen der Diphenylmethan- und Triphenylmethanreihe zu den echten Farbbasen (Hantzsch, Osswald [109²⁾, 56³⁾]). Hier läßt sich sogar bei der Umwandlung an dem völligen Parallelismus zwischen Farbänderung und Leitfähigkeitsänderung⁴⁾ die Richtigkeit der Behauptung von dem innigen Zusammenhange zwischen Farbe und Konstitution noch überzeugender dartun, als das bei irgend einem der früher besprochenen Beispiele möglich war. Der genannte Fall betrifft zudem Stoffe von derselben Klasse, die zum Teil zu den für die Ionenfarbentheorie so wichtigen Versuchen von Ostwald gedient hat.

In der Gruppe des Diamido- und Triamidotriphenylmethans sind

¹⁾ Ber. **32**, 3109 (1899).

²⁾ Ber. **33**, 278 (1900).

³⁾ Ber. **33**, 752 (1900).

⁴⁾ Vgl. auch Müller, Ber. **43**, 2609 (1910).

farblose Basen bekannt, die bei der Einwirkung farbloser Säuren die prächtigen Farbstoffsalze bilden. Es sei hier nur das aus dem Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinol entstehende Brillantgrün und an das vom Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol hergeleitete Krystallviolett oder Hexamethylpararosanilinsalz erinnert. Auch auf andere Gruppen haben sich die sogleich zu besprechenden Untersuchungen erstreckt, doch kann hier nur eine beschränkte Auswahl des Materials berücksichtigt werden. Während also in beiden Fällen scheinbar die Farbbasen selbst farblos sind, zeigen die daraus gewonnenen Salze die charakteristische Farbe der hier in Frage kommenden Stoffe (grün bzw. violett). Es liegen also eben die Verhältnisse vor, die zu der Annahme der Ionenfarbe so ausgezeichnet stimmten. Hier war es wiederum Hantzsch, der aufs bestimmteste nachweisen konnte, daß bei der Salzbildung eine Konstitutionsänderung stattfindet. Es ließ sich nämlich sowohl der Uebergang vom farblosen zum farbigen Typus als auch der umgekehrte Vorgang messend verfolgen.

Die farblose Base, das Carbinol, liefert bei geeigneter Behandlung (bei Ausschluß von Wasser und in der Kälte) gleichfalls farblose Salze (Leukosalze), die sich in Wasser zwar unter starker Hydrolyse, aber sonst unverändert, nämlich farblos, lösen. Erst nach und nach, je nach Temperatur und Konzentration, wandeln sich diese Salze in die farbigen echten Farbsalze um, wobei gleichzeitig die Hydrolyse bedeutend steigt, obwohl die eine Wertigkeit der nunmehr zugrunde liegenden echten Farbbase außerordentlich stark ist; die beiden anderen Wertigkeiten müssen also sehr viel schwächer sein, als die (im ganzen ebenfalls in der Dreizahl vorhandenen) Wertigkeiten der Leukobase. Die starke Farbbase, deren primäre Salze neutrale, nicht hydrolysierte Stoffe sind, stellt nach allgemein anerkannter Annahme einen Chinontypus dar, und ein Grund zu ihrer so großen Stärke ist wieder derselbe, wie beim Tetraalkylammoniumhydroxyd (von dem sie übrigens ein Derivat ist), nämlich die Unmöglichkeit der Abspaltung von Wasser. Das Fortschreiten der Hydrolyse entspricht dem Fortschreiten der Farbbintensität und konnte durch Messung der Leitfähigkeit beim Krystallviolett sehr gut verfolgt werden. Aber auch die Rückverwandlung in die Leukoform, die wir also als schwache Base im Hinblick auf die Stärke der echten Farbbase als die *pseudo*-Krystallviolettbase bzw. *pseudo*-Brillantgrünbase bezeichnen dürfen, ist der Beobachtung und Messung zugänglich. Setzt man nämlich aus einem echten Farbsalz die echte Farbbase in Freiheit, oder richtiger: bringt man zu dem Farbsalzion die äquivalente Menge Hydroxylion

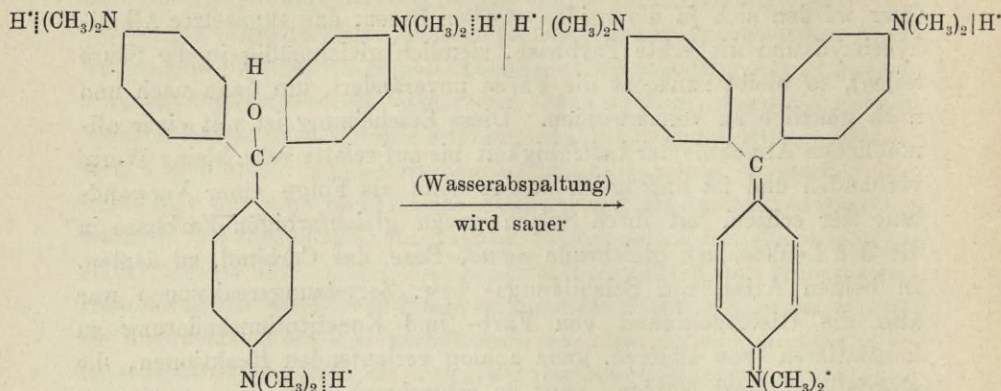
(hier werden sich ja die beiden starken Basen, das zugesetzte Alkali-hydroxyd und die echte Farbbase, ziemlich gleichmäßig in die Säure teilen), so bleibt zunächst die Farbe unverändert, um dann nach und nach gänzlich zu verschwinden. Diese Erscheinung ist mit einer allmählichen Abnahme der Leitfähigkeit bis auf relativ sehr kleine Werte verbunden und ist unmöglich anders denn als Folge einer Verwandlung der echten, mit ihren Salzen genau gleichfarbigen Farbbase in die den Leukosalzen gleichende *pseudo*-Base, das Carbinol, zu deuten. In beiden Arten von Salzbildungs- bzw. Zersetzungsreaktionen war also die Gleichzeitigkeit von Farb- und Konstitutionsänderung zu konstatieren (von anderen, ganz analog verlaufenden Reaktionen, die ebenfalls studiert wurden, ganz zu schweigen). Die hier genannten Fälle ergaben noch das fernere, gleichfalls wichtige Resultat, daß die Geschwindigkeit derartiger Reaktionen von Fall zu Fall sehr verschieden ist, die Isomerisation des einen Stoffes also trotz ähnlicher Konstitution von der eines anderen ganz verschieden rasch verlaufen kann. Die Geschwindigkeit solcher Vorgänge ist also individuell und kann von Stoff zu Stoff zwischen Werten, die unmeßbar groß sind (also wie bei den echten Ionenreaktionen), bis herab zu sehr gut meßbaren Werten wechseln (vgl. auch weiter unten, S. 375). Wir haben mithin keinen Anlaß mehr, den raschen Farbumschlag der Indikatoren lediglich wegen seiner Geschwindigkeit zugunsten der Ionenfarbentheorie zu deuten, zumal da auch bei Indikatoren, wie oben schon erwähnt wurde, Zeitreaktionen vorkommen.

Die Umwandlungsverhältnisse bei den genannten Farbstoffen sind aus den folgenden Formelbildern ersichtlich (S. 374).

Es sei damit die Auswahl von Beispielen dieser Art abgeschlossen.

Es ergibt sich als wesentlichstes Resultat, daß sich bei dem Auftreten von Farbänderungen in allen untersuchten Fällen eine Konstitutionsänderung hat nachweisen oder doch aus triftigen Gründen überaus wahrscheinlich machen lassen. Hierbei war es im Prinzip gleichgültig, ob der farblose Stoff in nennenswertem Grade zu der Reaktion disponiert erschien, ob er also im Falle der Salzbildung (nur diese Fälle kommen in Frage) selbst schon sauer oder basisch war oder nicht; in beiden Fällen waren bei der Salzbildung Konstitutionsänderungen zu konstatieren.

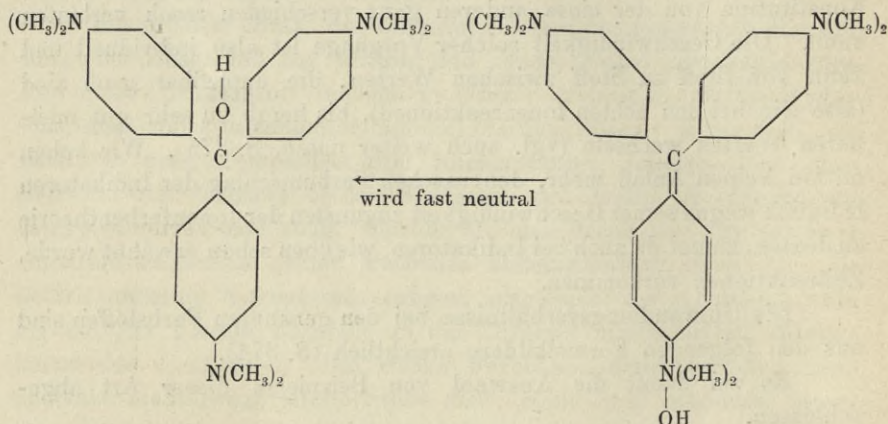
Zunächst war die Bildung farbiger Salze aus einem Stoffe, der in reinem Zustande farblos ist und seiner ganzen Natur nach ohne Umwandlung keine Salze bilden kann, ein wertvolles Argument.



Salz (Kation) der Pseudo-Krystallviolettbase (Leukobase); partiell hydrolysiert.
Farblos.

Salz (Kation) der echten Krystallviolettbase = Krystallviolett; in der zweiten und dritten Stufe sehr weitgehend hydrolysiert. Violett.

$\text{H}^+ |$ bedeutet sehr geringe, $\text{H}^+ |$ vollständigere Addition von H^+ .



Pseudo-Krystallviolettbase (Leukobase = Carbinol). Lösung fast neutral.
Farblos.

Echte Krystallviolettbase (ungespaltener Anteil). Lösung stark alkalisch.
Violett.

Zur Ergänzung der schon hierin begründeten Hinweise auf eine Konstitutionsänderung in strittigen Fällen können noch andere Gesichtspunkte herangezogen werden.

Als sicherster Beweis für die chemische Natur einer Farbreaktion muß gelten, wenn dabei Zeitphänomene zu erkennen sind [53¹⁾, 85²⁾, 62,³⁾ 155⁴⁾]; das ist ein Verhalten, das nur mit der Annahme einer

¹⁾ Ber. **32**, 577 (1899).

²⁾ Z. f. physik. Chem. **56**, 59 (1906).

³⁾ Ber. **39**, 2099; 2109 (1906).

⁴⁾ Ber. **39**, 3152 (1906).

chemischen Umwandlung bei der Salzbildung, nimmermehr aber mit der Annahme eines reinen Ionenphänomens in Einklang steht. Denn bei reinen Ionenreaktionen ist bisher kein einziger Fall dieser Art gefunden worden, in dem selbst unter ganz abnorm ungünstigen Bedingungen, wie sehr tiefen Temperaturen, die Reaktion eine meßbare Zeit gebraucht hätte. Bei den mit Umwandlung verknüpften Salzbildungsreaktionen aber treten neben sehr großen Geschwindigkeiten auch kleinere und kleine auf, so daß sich der Fortschritt der Reaktion vielfach messend verfolgen läßt.

Manche der im vorstehend besprochenen Material enthaltenen Fälle sind ja nicht gerade für den Nachweis der chemischen Natur einer Farbänderung zu gebrauchen, weil sie Stoffe betreffen, die bei der Salzbildung keine Farbänderung geben, aber sie lassen doch Analogieschlüsse zu, sobald es sich um Stoffe einer bestimmten Klasse handelt, zu der auch Vertreter mit rascher Salzbildung unter gleichzeitiger Farbänderung gehören.

So verläuft in der Klasse der Nitroparaffine die Mehrzahl der Salzbildungsreaktionen schnell, auch bei den mit Farbumschlägen verbundenen; beim Phenylnitromethan dagegen erfordert die Salzbildung und ebenso die Rückbildung des normalen Stoffes aus dem *aci*-Stoffe sehr merklich Zeit, so daß man beim Alkalisieren des normalen Stoffes wie beim Ansäuern des *aci*-Salzes zunächst einerseits freie Base neben Nitroparaffin, andererseits die freie *aci*-Verbindung hat, worauf erst allmählich unter deutlich zu verfolgender Leitfähigkeitsabnahme im ersteren Falle das *aci*-Salz, im zweiten Falle das Nitroparaffin gebildet wird.

Die Geschwindigkeit beider Reaktionen ist außerdem noch sehr ungleich. Auch der Nitropropionsäureester bildet sich nach dem Ansäuern seiner Salze nur langsam zurück. Aehnliches gilt für Dinitroäthan und m-Nitrophenylnitromethan. Hier ist die Rückbildung von Farbumschlag aus dem Gelb der Salze in Farblos begleitet. Ganz entsprechend verläuft die Isomerisation der Acridiniumbasen zu Acridolderivaten, sowie die Umwandlung der freien Farbbasen zu Leukobasen und die Umsetzung der Leukosalze in echte Farbsalze. In allen Fällen hat die Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Verfolgung der betreffenden Vorgänge vorzügliche Dienste geleistet.

Es sei hier auch noch erinnert an einige bereits oben angegebene Zeitphänomene, die bei der Salzbildung von Indikatoren beobachtet wurden. Besonderes Interesse verdient auch die neuerdings konstatierte Tatsache, daß bei der Entfärbung des Phenolphthaleins mit viel

überschüssiger Lauge zweifellos eine Umwandlung eintritt; alle gelegentlich unternommenen Versuche, diesen Vorgang als Folge eines Dissoziationsrückganges zu deuten, sind also als müßig zu bezeichnen. War schon die Beobachtung, daß die genannte Reaktion sichtlich Zeit braucht, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösung an Base ist, für den genannten Erklärungsversuch bedenklich, so mußte ihm vollends verhängnisvoll die Tatsache werden, daß jene Zurückdrängung nur durch Lauge, aber nicht durch Neutralsalze mit gemeinsamem Ion bewirkt wird. Endlich ist nun auch gefunden worden (Green und Perkin [48¹⁾]), daß man die alkalische Lösung mit Essigsäure neutral machen kann und dann in der Lösung das Salz einer einbasischen Säure behält, das sich demnach nur von einer Carbonsäure, keinesfalls aber von einem Phenol, wie dem lactoiden Phenolphthalein, ableiten kann.

Außer den zeitlichen, also anomalen Neutralisationsphänomenen galt als physikochemisches Charakteristikum von Pseudostoffen vorübergehend, auch die vermeintliche „abnorme Hydrolyse“, d. h. die Erscheinung, daß sich von einer Verbindung mit nicht nennenswert sauren oder basischen Eigenschaften (Pseudostoff) Salze von sehr geringer Hydrolyse ableiten [53²⁾, 54³⁾, 88⁴⁾, 29⁵⁾, 157⁶⁾, 85⁷⁾, 62⁸⁾]. Doch handelte es sich hier um Fälle, in denen die Ergebnisse durch prinzipielle Ungenauigkeiten der Meßmethoden entstellt waren, und spätere Untersuchungen mit verfeinerten Hilfsmitteln haben den Beweis für die Uebereinstimmung zwischen der Stärke der Wasserstoffverbindungen und der Hydrolyse ihre Salze geliefert (Ley, Hantzsch, Lundén [155⁹⁾, 159¹⁰⁾]), nachdem schon vorher theoretisch die Unmöglichkeit der „abnormen Hydrolyse“ abgeleitet worden war (Kauffmann [142¹¹⁾, 143¹²⁾]).

Von weiteren Merkmalen, die für eine Reihe von Pseudoverbindungen aufgefunden worden sind, ohne daß sich bei ihnen jedoch Allgemeingültigkeit konstatieren oder vorhersehen läßt, sind abnorm geringer Leitfähigkeitsrückgang in alkoholischer Lösung gegenüber

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 50 (1904). ²⁾ Ber. **32**, 579 (1899).

³⁾ Ber. **32**, 3066 (1899). ⁴⁾ Ber. **35**, 210 (1902).

⁵⁾ Ber. **39**, 1607 (1906).

⁶⁾ Z. f. physik. Chem. **54**, 534 (1905).

⁷⁾ Z. f. physik. Chem. **56**, 57 (1906).

⁸⁾ Ber. **39**, 2109 (1906). ⁹⁾ Ber. **39**, 3149 (1906).

¹⁰⁾ S. 48. ¹¹⁾ Z. f. physik. Chem. **47**, 618 (1904).

¹²⁾ Ber. **37**, 2468 (1904).

rein wäßriger [122¹⁾, 157²⁾, 85³⁾, 29⁴⁾, 62⁵⁾], sowie eine relativ zu große Leitfähigkeit ihrer Lösung in Pyridin verglichen mit der einer echten Säure von etwa gleicher Stärke zu nennen [90⁶⁾]. Eine theoretische Erklärung dieser Erfahrung, nach der sich dieses Merkmal als ein für Pseudosäuren allgemein gültiges betrachten ließe, fehlt aber noch völlig; ebenso ist die in manchen Fällen gefundene hohe Neutralisationswärmetonung sowie die häufig abnorm große Veränderlichkeit der Leitfähigkeit und der Ionisationskonstante mit der Temperatur [53⁷⁾, 54⁸⁾, 1⁹⁾, 2¹⁰⁾, 157^{*2)}, 85^{*3)}, 29^{*4)}, 62^{*5)}, 159¹¹⁾, 177¹²⁾] kein sicheres Kennzeichen für Pseudosäuren, noch weniger die „Ammoniakreaktion“ [53⁷⁾, 92¹³⁾, 93¹⁴⁾, 84¹⁵⁾, 157^{**2)}, 85^{**3)}, 62^{**5)}, 73¹⁶⁾, 123¹⁷⁾], die sich als nicht charakteristisch erwiesen hat.

Es bedarf aber jetzt auch kaum mehr derartiger Stützen für die Richtigkeit der chemischen Theorie, und daher wird man auf nicht ganz eindeutige Kriterien ruhig verzichten können.

Ungleich höheren Wert besitzen einige weitere Beweise für den engen Zusammenhang zwischen Konstitutionsänderung und optischem Verhalten.

Hier ist in allererster Linie die Tatsache zu nennen, daß sich auch in solchen Fällen, in denen eine zweifellose chemische Umlagerung bei der Salzbildung eintritt, ohne daß dabei eine Farbänderung sich zu erkennen gibt, in Wahrheit eine Farbänderung im weiteren Sinne durch die Salzbildung veranlaßt wird. So bildet im Gegensatz zu den Dinitro- und Trinitroparaffinen das Nitromethan, das im reinen Zustande und in wäßriger ebenso wie in nichtwäßriger Lösung farblos ist und nur sehr schwach saure Eigenschaften zeigt, gleichfalls farblose Salze, während die Di- und Trinitroparaffine in nichtionisierenden Lösungsmitteln allerdings ebenfalls farblos sind, aber in wäßriger Lösung gelbe Farbe und saure Reaktion zeigen; ihre Salze sind bekanntlich gleichfalls gelb. Wenn also zwar das Verhalten der Dinitroparaffine als gute Stütze der chemischen Theorie

¹⁾ Ber. **35**, 1001 (1902). ²⁾ Z. f. physik. Chem. **54**, 536; *536; **536 (1905).

³⁾ Z. f. physik. Chem. **56**, 62; *61; **62 (1906). ⁴⁾ Ber. **39**, 1611; *1611 (1906).

⁵⁾ Ber. **39**, 2102, 2110; *2101, 2110; **2105, 2109 (1906).

⁶⁾ Z. f. physik. Chem. **61**, 227 (1908). ⁷⁾ Ber. **32**, 583; *587 (1899).

⁸⁾ Ber. **32**, 3074 (1899). ⁹⁾ Ber. **33**, 393 (1900).

¹⁰⁾ Ber. **33**, 626 (1900). ¹¹⁾ S. 69.

¹²⁾ Journ. Chim. Phys. **2**, 457; 472 (1904).

¹³⁾ Ber. **35**, 226 (1902). ¹⁴⁾ Ber. **35**, 2724 (1902).

¹⁵⁾ Z. f. physik. Chem. **48**, 297 (1904).

¹⁶⁾ Ber. **40**, 3804 (1907). ¹⁷⁾ Z. f. physik. Chem. **61**, 490 (1908).

gelten muß, kann man dasjenige des Nitromethans nicht in demselben Sinne verwerten; im Gegenteil, es könnte daraus sogar ein wichtiger Einwand gegen die Theorie abgeleitet werden, der weiter unten noch zu besprechen sein wird.

Die subtilere optische Untersuchung hat nun gezeigt, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen den Nitroparaffinen, die farblose und denen, die gelbe Salze bilden, nicht besteht. Untersucht man nämlich die Absorption der ersteren im Ultraviolett, so zeigen sich hier bei der Salzbildung ebenfalls charakteristische Unterschiede, die sich aus der Salzbildung allein nicht erklären lassen (Hedley [128¹⁾]; denn aus dem Verhalten konstitutiv unveränderlicher Säuren bei der Salzbildung ist zu schließen, daß der Eintritt von Alkalimetall an Stelle des Wasserstoffs (und damit auch die Ionisation an sich) keinen irgendwie in Betracht kommenden Einfluß ausüben [76²⁾]. So ist denn die optische Veränderung bei der Salzbildung beider Arten von Nitroverbindungen in ihrem ursächlichen Zusammenhange mit tiefgreifenden chemischen Prozessen klar erkannt.

In noch einem weiteren Falle war derselbe Zusammenhang bei sicher festgestellter Umlagerung zu konstatieren. Auch bei der Aethylnitrolsäure, die sich äußerlich optisch von den Leukonitrolaten nicht unterscheidet, indem beide Stoffklassen farblos sind, ist eine optische Verschiedenheit durch Messung der Absorption im Ultraviolett aufgefunden worden (Hantzsch und Kanasirski [102³⁾]). Auch hier also im Prinzip eine Bestätigung der Folgerung, die aus der Untersuchung der Verschiedenfarbigkeit bei so vielen Stoffen gezogen werden mußte: engster Zusammenhang zwischen optischem Verhalten und chemischer Konstitution und daher gleichzeitige Aenderung beider Charakteristika.

Als weiteres optisches Merkmal für die Umlagerung bei der Salzbildung, das allerdings mit der Farbe nichts zu tun hat, aber doch die enge Beziehung zwischen optischem Verhalten und Konstitution beleuchtet, ist die abnorm große Veränderung der Molrefraktion zu nennen, welche Pseudostoffe in ausgesprochenem Gegensatz zu konstitutiv unveränderlichen Stoffen bei der Salzbildung ergeben. Hier ist ein ursächlicher Zusammenhang gar nicht zu leugnen [15 bis 20; 176]. Als besonders interessierende Beispiele seien dafür nur die Nitroparaffine und Nitrophenole genannt [70⁴⁾, 106⁵⁾].

¹⁾ Ber. **41**, 1195 (1908).

²⁾ Ber. **41**, 1227 (1908).

³⁾ Ber. **42**, 889 (1909).

⁴⁾ Ber. **40**, 1566 (1907).

⁵⁾ Ber. **43**, 95 (1910).

Zusammenfassend läßt sich also das Ergebnis der in diesem Abschnitte besprochenen Untersuchungen dahin präzisieren, daß im Falle einer wesentlichen Farbänderung bei der Salzbildung stets eine Konstitutionsänderung eintritt, während sie beim Ausbleiben der Farbänderung trotz unzweifelhafter Desmotropie nur im ultraperzeptiblen Spektrum zu suchen ist. Da wir in den letztgenannten Fällen eine ultraperzeptible „Farbe“ im weiteren Sinne haben, ist es verständlich, daß auch die Farbänderung häufig nur ultraperzeptibel ist (sie kann aber auch perzeptibel werden, vgl. Pleonitroderivate [Di-, Tri-]).

II. Beobachtungen, die für Unveränderlichkeit der Farbe bei unveränderter Konstitution sprechen.

Die im vorhergehenden Abschnitte mitgeteilten Nachweise für die Abhängigkeit der Farbänderungen von Konstitutionsänderungen beziehen sich zunächst nur auf die Salzbildung; auf diese kam es ja aber auch vor allen Dingen an, da hier eine Hauptstütze der Ionenfarbentheorie getroffen wurde. Das vorliegende Material könnte aber unvollständig erscheinen ohne die Ergänzung durch den Beweis, daß Konstanz der Konstitution auch Konstanz der Farbe bedingt. Auf Beobachtungen, die diesen Beweis erbringen, ist daher der größte Wert zu legen. Gleichwohl läßt sich das in diesem Sinne beigebrachte Material ganz kurz zusammenfassen, weil die Ergebnisse so eindeutig sind, daß eine eingehende Diskussion, weil überflüssig, unterbleiben soll.

Zunächst konnte mit Sicherheit gezeigt werden (Hantzsch und Mitarbeiter), daß bei Verwendung desselben Lösungsmittels für konstitutiv unveränderliche Stoffe innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Messung das Beersche Gesetz gilt [94¹⁾, 43²⁾], d. h. die Molekularextinktion oder das Produkt aus spezifischer Absorption und Verdünnung konstant bleibt.

Ein wichtiger Umstand ist der oft erhebliche Einfluß des Lösungsmittels auf ungesättigte Stoffe, der sich aus systematischen Untersuchungen desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln ergab [94¹⁾, 43²⁾, 120³⁾]. Wenn sogar bei Stoffen, bei denen intramolekulare Umlagerungen ausgeschlossen sind, wie dem Graebeschen

¹⁾ Ber. 39, 4159; *4164 (1906).

²⁾ Ber. 41, 1161; *1161, 1167 (1908).

³⁾ Ber. 41, 1204 (1908).

roten Kohlenwasserstoffe, dem bis-Diphenylenäthylen, oder dem Azobenzol, geringe Aenderungen konstatiert werden konnten, deren Richtung und Größenordnung (nicht absolute Größe) sich als eine Funktion der Natur des Lösungsmittels erwies, und wenn sich anderseits der Einfluß der Substitution bei Ausschluß einer Konstitutionsänderung in demselben Spektralgebiete als unwesentlich herausstellte [94¹), 43²)], so bleibt keine andere Annahme übrig, als daß sich das Lösungsmittel zu Verbindungen (Solvaten) von nicht näher zu diskutierender Art anlagern kann, eine Annahme, die ja auch sonst in neuerer Zeit durch die verschiedenartigsten Beobachtungen gestützt worden ist. So ist es durchaus verständlich, wenn bei konstitutiv nicht unveränderlichen Stoffen mit verschiedenen möglichen Formen der Einfluß des Lösungsmittels sich in der Begünstigung der einen oder anderen Form ausprägt [98³)].

In Fällen, in denen — gerade wieder bei der Salzbildung — optisch fundamental verschiedene Typen von Verbindungen zu resultieren scheinen, konnte als Grund dafür wiederum, wie im vorigen Abschnitte an anderen Beispielen erläutert, eine chemische Verschiedenheit, also eine Konstitutionsänderung, nachgewiesen werden. Hierher gehört der Beweis [209⁴), 98*³), 80⁵)], daß bei Aminoazobenzolderivaten zwei ganz getrennte Reihen von Verbindungen existieren, eine gelbe Reihe von zweifellosem Azotypus, sowie eine rote Reihe, für die Chinontypus angenommen wird, da sich dieser Isomeriefall auf keine andere Weise erklären läßt. Denn die Möglichkeit einer Erklärung durch Polymerie, die an sich durchaus berechtigt wäre (vgl. weiter unten), kommt außer Frage, da Identität des Molekulargewichts festgestellt werden konnte, und anderweitige Annahmen sind unvereinbar mit der Tatsache, daß bei Ausschluß der Möglichkeit zu chinoider Umlagerung auch die Farbänderung unterbleibt [216, 98**³)]. Zudem wurde bei den Vertretern der roten Reihe (zu der z. B. das feste Helianthin im Gegensatz zu dem gelben und daher azoiden Natronsalze, dem Methylorange, gehört) nachgewiesen, daß die Neigung bestimmter Stoffe zum Auftreten in der roten Reihe zwar auf die Wirkung einer Substitution zurückgeführt werden kann, daß diese Substitution aber allein ganz unmöglich den beobachteten Farbumschlag bedingen kann, wie aus

¹) Ber. **39**, 4174 (1906).

²) Ber. **41**, 1165 (1908).

³) Ber. **41**, 1175; *1185; **1172 (1908).

⁴) Ber. **36**, 3965 (1903).

⁵) Ber. **42**, 2129 (1909).

dem Verhalten substituierter, konstitutiv unveränderlicher Stoffe sowie aus der diskontinuierlichen, sprungweise erfolgenden Aenderung der Farbe bei fortschreitender Substitution in unserem Falle hervorgeht. So darf denn der Beweis für die Unveränderlichkeit der Farbe bei unveränderter Konstitution mit den im Hinblick auf den Einfluß gewöhnlicher Substitution gegebenen Einschränkungen für genügend sicher gelten. Weitere Beobachtungen, die auf anorganischem Gebiete zu denselben Schlußfolgerungen führen, wie die an den Permanganaten usw. gemachten, sind bereits bei der Ionenfarbentheorie besprochen worden.

Durch die im Vorstehenden mitgeteilten Untersuchungen ist erwiesen, daß in den vorliegenden Fällen die Ursache für eine wesentliche Farbänderung in einer Aenderung der Konstitution zu suchen ist.

Wenn auch das bearbeitete Material noch beschränkt ist, so darf doch behauptet werden, daß die chemische Theorie auf genügend sicherem Grunde steht, und wir werden den oben (S. 354) geforderten Nachweis als geliefert anzusehen haben.

Es erhebt sich nun die weitere Frage, ob sich auch vom Standpunkte der chemischen Theorie der Indikatoren die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes ergibt, dessen Einführung in das Gebiet der Indikatorenwirkung ein Hauptverdienst der Ostwaldschen Indikatorentheorie, dessen Geltung unter den durch die letztere gegebenen Voraussetzungen die stärkste Stütze derselben Theorie war.

Daß die chemische Theorie in dieser Hinsicht keinerlei Schwierigkeiten mit sich bringt, soll der folgende Abschnitt zeigen.

c) Zusammenfassende Betrachtungen über beide Theorien sowie über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes.

Es war oben schon darauf hingewiesen worden, daß die bloße Annahme einer Konstitutionsänderung bei der Salzbildung zur Erklärung der Indikatorenwirkung nicht ausreicht. Es ist vielmehr erforderlich, daß die hier in Frage kommenden chemischen Veränderungen bei der Zersetzung der Salze (Ansäuern bei Indikatorsäuren, Alkalisieren bei Indikatorbasen) glatt und genügend schnell wieder in umgekehrter Richtung verlaufen. Es muß also zwischen den verschiedenen Isomeren ein bewegliches, mit der Konzentration der Lösung an Wasserstoff- oder Hydroxylion gesetzmäßig verschiebbares Gleichgewicht bestehen.

Daß in der Tat die Theorie der Pseudosäuren und Pseudobasen diesen Forderungen gerecht wird, ist bei der Besprechung der Untersuchungen über die Nitrophenole bereits ausführlich erörtert worden.

In diesem Sinne lassen sich, wie zuerst Stieglitz [203¹⁾] betont hat, die Vorzüge der beiden einander entgegengesetzten Indikatorentheorien sehr wohl vereinigen. Die Ionenfarbentheorie verzichtet auf die spezifische Ionenfarbe und liefert dafür der neuen, kombinierten, wenn man will, als „Chromotropionentheorie“ zu bezeichnenden Lehre als wichtigen Rückhalt die Anwendbarkeit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation und des Massenwirkungsgesetzes, ohne welche die chemische Theorie ihre Aufgabe unter keinen Umständen lösen kann. Die chemische Theorie dagegen bringt als ebenso wichtigen Beitrag die Erkenntnis mit, daß eine auffällige Farbänderung — und lediglich um solche handelt es sich bei der Wirksamkeit der Indikatoren — stets an eine Konstitutionsänderung gebunden ist. Die spezielle Betrachtung der wichtigsten Indikatortypen, die im nächsten Abschnitte folgt, wird zeigen, daß diese Verschmelzung das Verständnis der Indikatorenwirkung keineswegs erschwert.

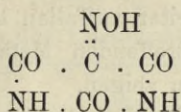
Von den im Vorangegangenen dargelegten Gesichtspunkten aus ist nun auch das Verhalten der Violursäure und ihrer Verwandten zu betrachten. Bekanntlich schien hier die Ionenfarbentheorie allein geeignet, eine brauchbare Erklärung zu liefern. In Wirklichkeit ordnen sich auch die Verbindungen dieser Klasse zwanglos den aus dem übrigen Material hergeleiteten Gesetzmäßigkeiten unter.

Es ist hier zu betonen, daß in diesem Falle die chemische Theorie noch nicht als zu Recht bestehend erwiesen ist. Denn einerseits sind vorläufig die farbigen Verbindungen nur in Form von Salzen bekannt, nicht in Form von Nichtelektrolyten, und entsprechend Ester nur in der farblosen Form (Fehlen des chemischen Beweises), und andererseits hat sich auch kein untrüglicher physikochemischer Beweis erbringen lassen; wenn man streng sein will (und das ist ein Gegner der Theorie, der überzeugt werden soll, immer), muß man hier den sicheren Nachweis einer Zeitreaktion bei der Salzbildung oder Rückbildung verlangen. Wollte man aber die Farberscheinungen zur Deutung heranziehen, so kann man sich nur auf das übrige Material beziehen, nicht aber die Violursäure selbst als Material benutzen, weil man sich sonst einer *petitio principii* schuldig machen würde.

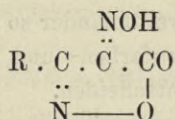
Aus der zur Genüge bewiesenen Abhängigkeit der Farbänderungen

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1112 (1903).

von Konstitutionsänderungen ist zu schließen, daß die freie Violursäure



und verwandte ringförmige Oximidoketone (Oximidooxazolone)



pseudo-Säuren sind, und daß sich die Salze von einer oder mehreren anders konstituierten Verbindungen (echten Säuren) ableiten (Hantzsch und Mitarbeiter [49¹⁾, 79²⁾, 81³⁾, 97⁴⁾, 99⁵⁾, 103⁶⁾, 114⁷⁾]; Zerevitinoff [227⁸⁾]). Daß mehrere Formen in Frage kommen müssen, ergibt sich mit Sicherheit aus der Mannigfaltigkeit der Farben, welche die festen Salze je nach der Art des elektropositiven „Substituenten“ zeigen. Gerade diese „Pantochromie“ [79⁹⁾], die man zweckmäßiger wohl als Poikilochromie bezeichnet, da doch nicht alle, sondern nur auffallend zahlreiche Farben auftreten, hat ja als wichtiges Material für die Ionenfarbentheorie gedient (vgl. S. 349); denn die Buntfarbigkeit verschwindet, sobald man die Salze in wäßriger Lösung betrachtet, und macht derjenigen Farbe Platz, die auch bei der freien Violursäure in wäßriger Lösung (wenn auch hier viel weniger intensiv) zu beobachten ist. Für die bunten Salze ergeben sich plausible Annahmen aus der Möglichkeit der verschieden starken Hinneigung der Metalle zu den verschiedenen in Frage kommenden Affinitätszentren [81¹⁰⁾], und bei dem Lösungsvorgange haben wir die Konkurrenz des Elektrons zu berücksichtigen. Auch hier sind weitere theoretische Spekulationen bis zum Vorliegen rechnerisch zu verwertenden Materials als verfrüht zu betrachten und sollen daher unterbleiben.

Doch ist dem Massenwirkungsgesetze und der Theorie der elektrolytischen Dissoziation sehr einfach Rechnung zu tragen, wenn man die wohlbegründete Annahme einführt, daß sich das violette Violursäureanion (und sinngemäß auch die Anionen der anderen hierher gehörigen Stoffe) von einer besonderen isomeren Form ableitet. Daß

¹⁾ Ber. **32**, 1723 (1899).

²⁾ Ber. **42**, 966 (1909).

³⁾ Ber. **43**, 82 (1910).

⁴⁾ Ber. **43**, 68 (1910).

⁵⁾ Ber. **42**, 986 (1909).

⁶⁾ Ber. **42**, 1007 (1909).

⁷⁾ Ber. **43**, 45 (1910).

⁸⁾ Ber. **42**, 4802 (1909).

⁹⁾ Ber. **42**, 970 (1909).

¹⁰⁾ Ber. **43**, 83 (1910).

das Anion, die Elektronenverbindung, eine andere Farbe zeigt als die festen Salze, wird nicht weiter auffallen können, da die letzteren je nach der Affinität des betreffenden Metalls untereinander ebenfalls starke Farbverschiedenheiten zeigen.

Wir haben in der Violursäuregruppe jedenfalls ein charakteristisches Beispiel dafür, wie unendlich schwierig es unter Umständen sein kann, selbst zwischen zwei einander so diametral entgegengesetzten Anschauungen, wie der Ionenfarben- und der chemischen Theorie, in einem speziellen Falle zu entscheiden.

Wir kommen nun des weiteren zum Phenolphthalein.

Seinen Verbindungen lassen sich in vollständiger Analogie mit den oben besprochenen Derivaten des Triamidotriphenylmethans zunächst zwei verschiedene Säuretypen zugrunde legen, nämlich die der Leukokrystallviolettbase entsprechende Leukosäure oder Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure und eine echte Farbsäure von Chinotypus. Hier liegen die Verhältnisse aber insofern komplizierter, als die Carbinolsäure noch außerdem zur Lactonbildung neigt, so daß nicht nur zwei, sondern drei Typen von Verbindungen möglich sind, nämlich chinoide, lactoide und Carbinolderivate. Zwischen dem lactoiden und den Carbinolderivaten werden sicher optische Verschiedenheiten, wenn auch fürs Auge nicht wahrnehmbar, bestehen.

Es soll zunächst eine Zusammenstellung derjenigen prinzipiell wichtigen Verbindungen folgen, die beim Phenolphthalein sichergestellt sind.

Wie ein Blick auf die Tabelle 9 zeigt, ist nunmehr eine stattliche Anzahl von roten, chinoiden Derivaten bekannt, in denen wir also dieselbe Konstitution annehmen müssen, wie in den roten Alkalisalzen. Wegen des Fehlschlagens aller Versuche zur Gewinnung solcher mit den Salzen gleichfarbiger Derivate war die Verschiedenheit der Konstitution der Salze von der des freien Phenolphthaleins lange Zeit auf rein chemischem Wege nicht zu erweisen, und da auch keine Zeitreaktionen bei der Salzbildung des Phenolphthaleins beobachtet werden konnten (die Reaktion mit einem großen Ueberschusse von Lauge gehört nicht hierher), so ist die Frage bis vor kurzem ungelöst gewesen.

Das optische Verhalten der roten Derivate ist mit geringen ¹⁾, auf die Verschiedenheit der Substitution zurückzuführenden Abweichungen überall dasselbe [171 ²⁾]. Einen Ueberblick über die Konstitutions-

¹⁾ Damit fällt also die Acreesche „Chinonphenolat“-Hypothese [7].

²⁾ Ber. 40, 3486 (1907).

betreffenden Verbindungen, insbesondere gegenüber Basen, ist danach im allgemeinen gut zu verstehen¹⁾.

Wir wollen nun auf das Verhalten des Phenolphthaleins bei der Salzbildung in wäßriger Lösung etwas näher eingehen.

Nehmen wir bei den roten Derivaten einen Chinontypus an (was gegenüber der Carboniumtheorie von Baeyers den Vorteil bietet, daß dann nicht nur die Triphenylmethanverbindungen, sondern auch die isomeren Azoderivate und desgleichen die Nitrophenolisomeren unter denselben Gesichtspunkt fallen), so kommen wir zu den folgenden Konstitutionsformeln für die in wäßriger Lösung vorhandenen Verbindungen.

Bei der Auflösung von Phenolphthalein in Laugen entstehen rote Verbindungen, unzweifelhaft also vom Chinontypus (VII). Daß daneben auch noch freies Phenolphthalein und (lactoides) Phenolatanion (I) weiterbestehen müssen, ist eine notwendige Konsequenz des Massenwirkungsgesetzes. Das völlige Verschwinden der Lactonform wäre nur dann denkbar, wenn sie absolut instabil wäre, was anzunehmen gar kein Grund vorliegt. Im Gegenteil, gerade die regelmäßige Verschiebung des Gleichgewichts, die ja eine Vorbedingung der Eignung des Phenolphthaleins als Indikator ist, kann nur als Folge der Massenwirkung gedeutet werden. Wäre die Lactonform gegenüber den beiden anderen absolut instabil, dann würde die Wirkung des Hydroxylions als rein katalytische Beschleunigung der Umwandlung aufzufassen sein; es könnte also unter keinen Umständen bei Verminderung seiner Konzentration (Ansäuern) eine Rückbildung eintreten, da wir sonst zu einem groben Verstoß gegen das Energieprinzip kommen würden. Es ist also in alkalischer Lösung die Lactonform (frei und in untergeordnetem Grade auch als Ion) stets neben der Chinonform vorhanden. Letztere aber steht wieder mit der gleich der Lactonform farblosen Carbinolform (V) im Gleichgewicht, das sich ganz allmählich bei steigender Laugenkonzentration zugunsten der Carbinolform verschiebt²⁾. Demnach besteht auch zwischen Lactonform und Carbinolform zum mindesten ein indirektes Gleichgewicht (über die Chinonform weg); viel wahrscheinlicher ist aber die Existenz eines direkten Gleichgewichts

¹⁾ Die Konstitution des Oxims und seiner Derivate ist noch unsicher.

²⁾ Schon in ziemlich schwach alkalischer Lösung ist ein großer Teil des Salzes in Carbinolform vorhanden, wie man aus den Versuchen von Acree und Slagle ([8], S. 142) leicht berechnen kann. Leider lassen sich andere Versuche derselben Forscher wegen unzureichender Angaben nicht zur Nachrechnung verwenden.

zwischen dem Lacton als Anhydrid, seinem „Hydrat“, der Carbinolsäure, und Wasser.

So haben wir denn ein recht kompliziertes Gleichgewichtssystem anzunehmen zwischen einer *pseudo*-Säure (der Lactonform) und zwei echten Säuren (Carbinolform und Chinonform). Daß sich, wie beobachtet, mit steigender Laugenkonzentration das Gleichgewicht zunächst vorwiegend zugunsten der Chinonform, weiterhin dann mehr zugunsten der Carbinolform verschiebt, ist verständlich. Eine andere Frage ist freilich die, ob bei der Salzbildung des Phenolphthaleins primär der Uebergang in Chinonform oder in Carbinolform anzunehmen ist. Beides ist möglich (vgl. auch [48¹⁾, 167²⁾]). Entscheidend dafür werden die Affinitätsverhältnisse an den verschiedenen Stellen der Komplexe gegenüber den in Frage kommenden Gruppen sowie dem Elektron sein, die entweder zur Sprengung des Lactonringes mit Carbinolbildung oder zur gleichen Sprengung mit Chinonbildung führen müssen. Wichtig für die Entscheidung der Frage wird sein das Verhalten des lactoiden Monoäthyläthers gegen Laugen, in denen er sich farblos löst, sowie dasjenige des chinoiden Esters, der gegenüber einem Ueberschusse von Lauge ebenso wie gegen Alkohol im Gegensatze zur nicht veresterten Chinonform unempfindlich ist. Eine weitere Diskussion dieser Frage ist zur Zeit unangebracht, da mangels sicherer und eindeutiger experimenteller Grundlagen eine Auswertung der in Frage kommenden Affinitätsverhältnisse ausgeschlossen erscheint, eine theoretische Betrachtung also nur allzuleicht den Boden der Reellität unter den Füßen verlieren könnte, was im Interesse der ganzen Frage vermieden werden muß.

Als letzter Fall sei der des Helianthins besprochen.

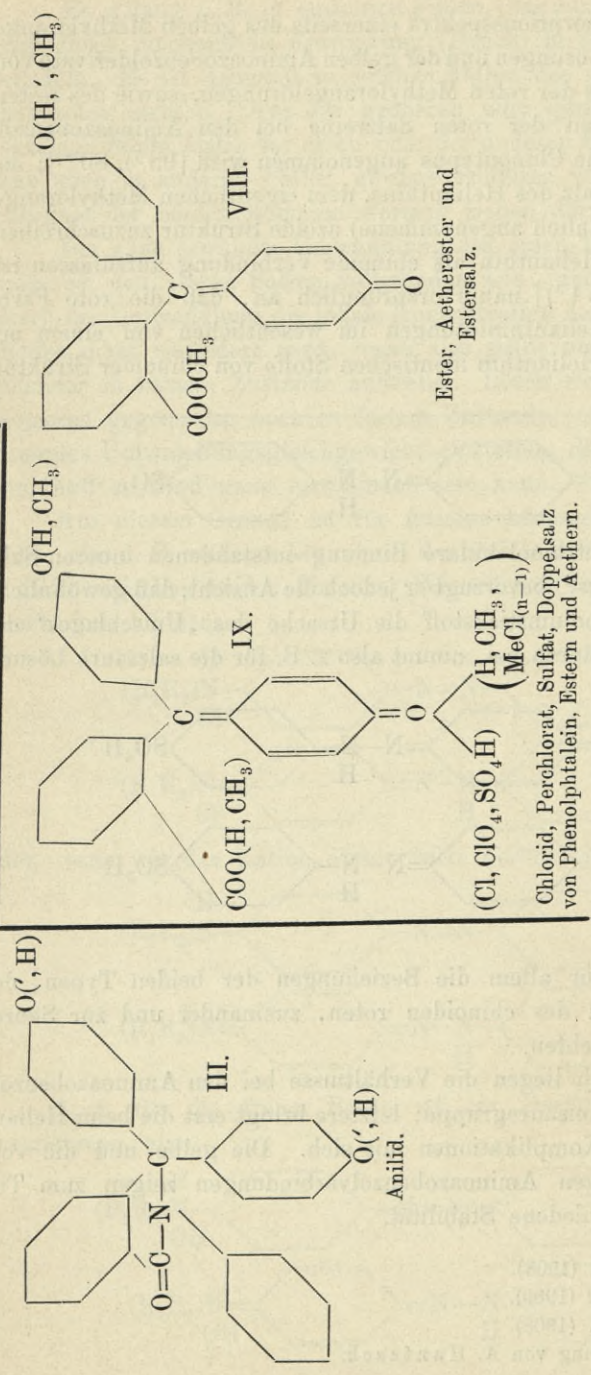
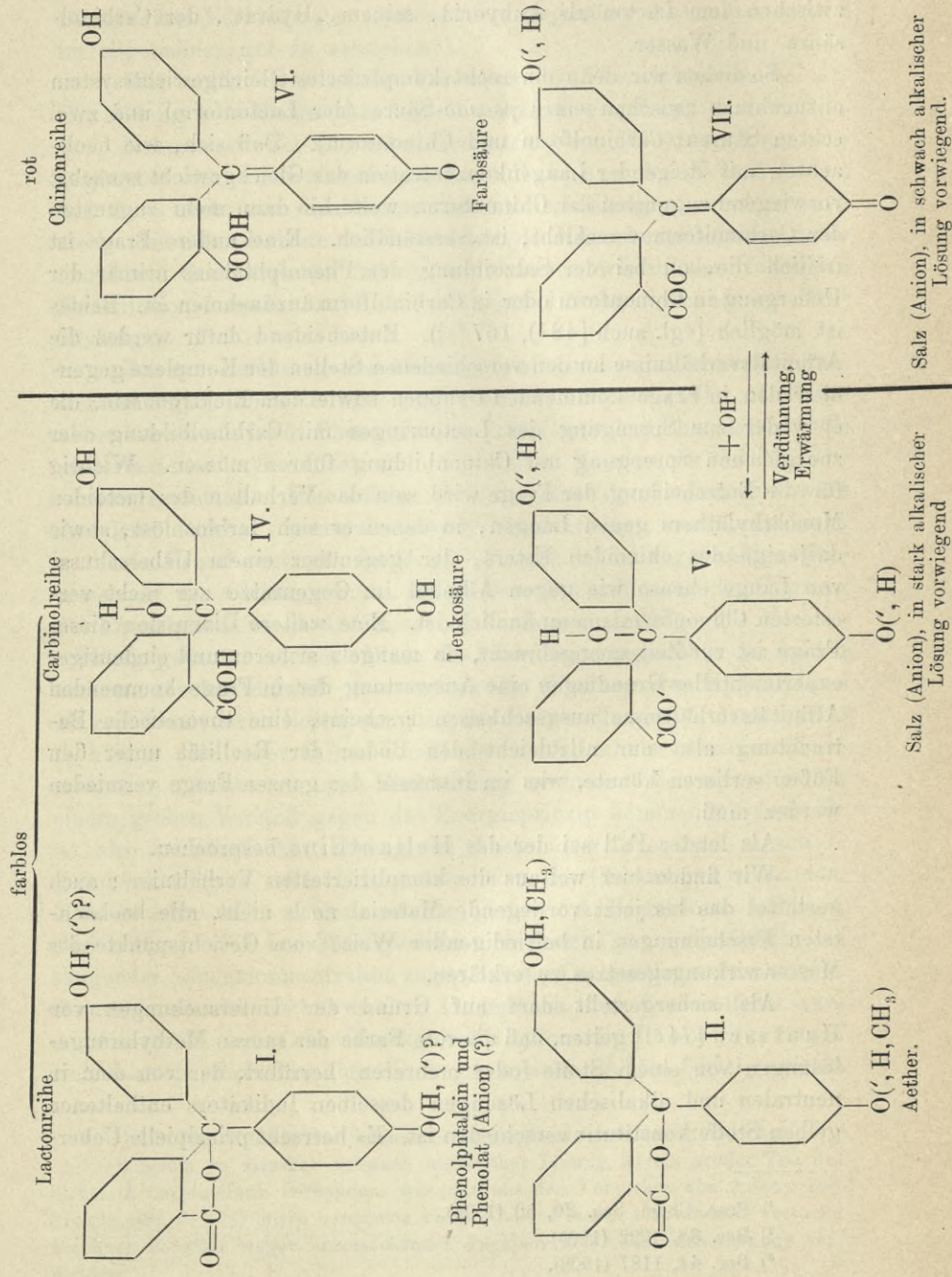
Wir finden hier weitaus die kompliziertesten Verhältnisse; auch gestattet das bis jetzt vorliegende Material noch nicht, alle beobachteten Erscheinungen in befriedigender Weise vom Gesichtspunkte des Massenwirkungsgesetzes zu erklären.

Als sichergestellt darf auf Grund der Untersuchungen von Hantzsch [74³⁾] gelten, daß die rote Farbe der sauren Methyloangelösungen von einem Stoffe (oder mehreren) herrührt, der von dem in neutralen und alkalischen Lösungen desselben Indikators enthaltenen gelben Stoffe konstitutiv verschieden ist. Es herrscht prinzipielle Ueber-

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 20, 50 (1904).

²⁾ Ber. 38, 1322 (1905).

³⁾ Ber. 41, 1187 (1908).

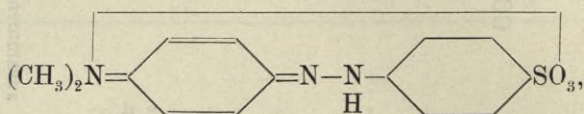


Anmerkung: In einem Formelbilde sind meist mehrere Verbindungen zusammengefaßt. Es ist das in der Weise gesehen, daß die verschiedenen Substituenten in Klammern, durch Kommata getrennt, nebeneinander aufgeführt wurden. So bedeutet also z. B. das Symbol (H, CH₃) die Wasserstoff-, Elektron- und Methylverbindung.

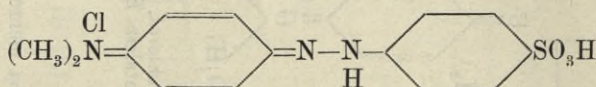
Derivate des Phenolphthaleins.

einstimmung der Absorptionsspektren einerseits des gelben Methylorange, sowie seiner gelben Lösungen und der gelben Aminoazobenzolderivate vom Azotypus, andererseits der roten Methylorangelösungen, sowie des festen, roten Helianthins mit der roten Salzreihe bei den Aminoazobenzolverbindungen, für die Chinotypus angenommen wird [98¹⁾, 80²⁾]; daher ist dem Natronsalz des Helianthins, dem eigentlichen Methylorange, ebenfalls die (gewöhnlich angenommene) azoide Struktur zuzuschreiben, während das freie Helianthin als chinoider Verbindung aufzufassen ist.

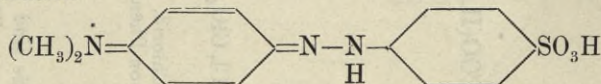
Hantzsch [74³⁾] nahm ursprünglich an, daß die rote Farbe saurer, wäßriger Helianthinlösungen im wesentlichen von einem mit dem freien, festen Helianthin identischen Stoffe von chinoider Struktur, nämlich



also einem durch intramolekulare Bindung entstandenen inneren Salz, herrühre. Neuerdings⁴⁾ bevorzugt er jedoch die Ansicht, daß gewöhnliche Salzbildung am Imoniumstickstoff die Ursache des „Umschlages“ des Methylorange mit Säuren sei, nimmt also z. B. für die salzsaure Lösung das Salz



bzw. das Kation



an.

Wir wollen vor allem die Beziehungen der beiden Typen, des azoiden gelben und des chinoiden roten, zueinander und zur Säurekonzentration betrachten.

Relativ einfach liegen die Verhältnisse bei den Aminoazobenzolderivaten ohne Sulfonsäuregruppe; letztere bringt erst die beim Helianthin vorliegenden Komplikationen mit sich. Die gelbe und die rote Reihe der salzartigen Aminoazobenzolverbindungen zeigen zum Teil deutlich sehr verschiedene Stabilität.

¹⁾ Ber. **41**, 1171 (1908).

²⁾ Ber. **42**, 2129 (1909).

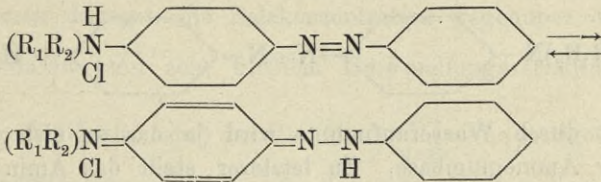
³⁾ Ber. **41**, 1191 (1908).

⁴⁾ Privatmitteilung von A. Hantzsch.

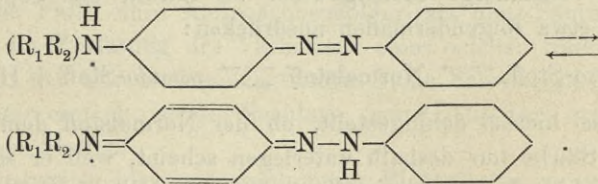
Es gelang z. B. in einzelnen Fällen, das zunächst gebildete gelbe Salz durch mechanische Einwirkung (Druck) in das rote Salz zu verwandeln. Es ist demnach in solchen Fällen das gelbe Salz gegenüber dem roten instabil. Aus der größeren oder geringeren Neigung der einzelnen Stoffe, Salze der einen oder der anderen Reihe zu bilden, wird man auch in anderen Fällen gewisse Schlüsse auf die Stabilitätsverhältnisse der beiden isomeren Formen ziehen dürfen.

Die eben erwähnte Umwandlung des einen Typus in den anderen kann bei den festen Salzen vollständig sein, und zwar dann, wenn durch die Umwandlung die lokale Konzentration des sich umwandelnden Stoffes nicht verändert wird, wenn also gelbe und rote Form nebeneinander in reinem Zustande auftreten. Lösen sich jedoch die beiden Isomeren gegenseitig auch in festem Zustande, so muß sich ein bestimmtes Umwandlungsgleichgewicht einstellen, dessen Lage allerdings von Stoff zu Stoff ganz verschieden sein kann.

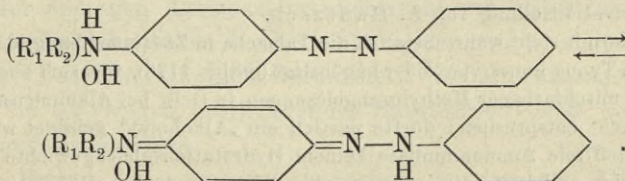
Aus diesem Grunde ist für flüssige Lösungen der betreffenden Salze, also z. B. wäßrige Lösungen, das stabile System stets ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen. Wir würden dieses folgendermaßen ausdrücken können:



oder, wenn wir das Kation dieser Salze berücksichtigen,



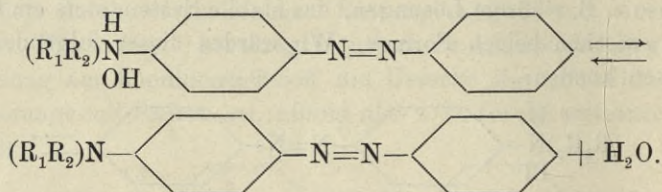
Auch für die freien Basen ist ein Desmotropiegleichgewicht anzunehmen, also



Seine Lage wird individuell sein ohne bestimmten Zusammenhang mit der des Salzgleichgewichtes.

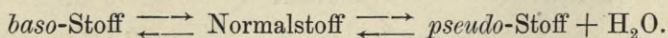
Wenn man die chinoide Base als wasserstofffreies Ammoniumderivat mit Hantzsch¹⁾ als die wesentlich stärkere ansieht, haben wir hier ein Gleichgewicht, das dem bei den Nitrophenolen besprochenen vollkommen analog ist. Wie dort mit dem echten Nitrophenol stets eine bestimmte relative Konzentration an viel stärker saurem *aci*-Nitrophenol im Gleichgewichte steht, so haben wir hier im Gleichgewicht mit dem echten Aminoazobenzolderivat das stärker basische, chinoide *baso*-Aminoazobenzolderivat. Daß das letztere seiner Konstitution nach eigentlich gar nicht mehr als Azostoff bezeichnet werden darf, sondern vielmehr ein Chinonphenylhydrazonderivat ist, tut nichts zur Sache, denn auch das *aci*-Nitrophenol ist ja eigentlich gar kein Phenol sondern ein Chinon.

Nebenher haben wir aber auch ein zweites Gleichgewicht, ein Hydratationsgleichgewicht im Sinne der Gleichung



Erst durch Wasseraufnahme wird ja das an sich indifferente Amin zur Ammoniumbase. Zu letzterer steht das Amin seinerseits also wiederum im Verhältnis eines Pseudostoffes (vgl. oben S. 364).

Das vollständige Gleichgewicht ist mithin ein doppeltes und ließe sich etwa folgendermaßen ausdrücken:



Es sei hierbei dahingestellt, ob der Normalstoff dem *baso*-Stoff in seiner Stärke nur deshalb unterlegen scheint, weil er selbst durch das vielleicht sehr ungünstig liegende Hydratationsgleichgewicht geschwächt wird²⁾, während die chinoide Base kein Wasser abspalten

¹⁾ Privatmitteilung von A. Hantzsch.

²⁾ Hiermit steht wahrscheinlich die Tatsache in Zusammenhang, daß Alkohol den azoiden Typus konserviert oder begünstigt ([98] S. 1176), was sich auch aus dem Umschlage mischfarbener Methylorangelösungen in Gelb bei Alkoholzusatz ergibt. Dem „Hydrat“ entsprechend dürfte partiell ein „Alkoholat“ gebildet werden, das als wasserstofffreie Ammoniumbase keinem Hydratationsgleichgewichte unterliegt und auch eine andere Isomerisationstendenz besitzen dürfte.

kann, oder ob die Stärke der letzteren auch der „wahren“ Stärke der azoiden Base überlegen ist. Daß letzteres der Fall sein müßte, ist bisher nicht erwiesen; die Frage ist hier die, ob Doppelbindung an denselben Benzolkern ähnlich wirkt, wie die doppelte Phenylsubstitution; zutreffendenfalls würde dann sogar eine relativ geringe Stärke anzunehmen sein.

Diese Frage bleibt also vorläufig noch offen.

Die Wirkung des vorstehend charakterisierten mehrfachen Gleichgewichtes ist jedenfalls die, daß in neutraler und alkalischer Lösung der Azotypus praktisch vollständig hergestellt ist; die unter allen Umständen vom Massenwirkungsgesetze verlangte Gleichgewichtskonzentration des chinoiden Anteils sinkt beim Alkalisieren der vorherrschend roten Salzlösung unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit.

Diese Verhältnisse sind maßgebend für das Verhalten des Dimethylaminoazobenzols als Indikator.

Da sich durch Säurezusatz das Salz mit großem Umwandlungsverhältnis $\frac{\text{rot}}{\text{gelb}}$ bildet, und zwar mit Rücksicht auf die stets vorhandene Hydrolyse um so vollständiger je saurer die Lösung ist, bei Säureverbrauch dagegen die Salzkonzentration gegenüber derjenigen der freien Basen (mit sehr kleinem Umwandlungsverhältnis $\frac{\text{rot}}{\text{gelb}}$)

immer mehr zurücktritt, muß das Verhältnis $\frac{\text{rot}}{\text{gelb}}$ eine stetige Funktion der Wasserstoffionkonzentration sein; das geht aus dem Verhalten des genannten Indikators auch zweifellos hervor.

In dem Falle eines Aminoazobenzolderivats ohne Säurecharakter bietet also die Erklärung des Verhaltens eines solchen Stoffes als Indikator nach der Chromotropionentheorie keine Schwierigkeit.

Weniger einfach ist die Sachlage beim Helianthin und analog konstituierten Stoffen.

Wir haben es hier mit amphoteren Elektrolyten zu tun, d. h. Stoffen, die sich zugleich als Base und als Säure betätigen. Die am Ammoniumstickstoff lokalisierte Basenaffinität entspricht etwa derjenigen der analogen Aminoazobenzolderivate, ist jedoch wegen der negativierenden Substitution durch die Sulfonsäuregruppe als geschwächt anzusehen. Das Säureaffinitätszentrum stellt die Sulfonsäuregruppe dar; auch für sie ist (wegen positiverender Substitution) eine konstitutive Schwächung anzunehmen.

Der Betrag der „wahren“ basischen und sauren Affinität ist

unbekannt; zu seiner Bestimmung lassen sich bei amphoteren Elektrolyten Leitfähigkeitsmessungen nicht verwenden (vgl. Lundén [159], S. 50).

Möglich ist lediglich die Ermittlung der „scheinbaren“ Affinitäten, bei deren Berechnung das innere Salz des Amphoterelektrolyten ebenfalls als „ungespaltener Anteil“ gerechnet wird.

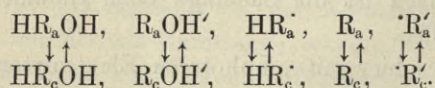
Immerhin darf wohl angenommen werden, daß die relativ große Schwäche des Helianthins als Säure (Winkelblech [223¹⁾]) weniger durch konstitutive Einflüsse als durch die amphotere Funktion veranlaßt wird, wofür geometrische Gründe sprechen (vgl. Küster [151²⁾]).

Nehmen wir nun genau wie bei den nur basischen Aminoazobenzolderivaten auch beim Helianthin (mit Hantzsch) zwei isomere Formen an, eine azoide (gelbe) und eine chinoide (rote), so muß, da beide Formen Amphotercharakter tragen (nur so ist doch die von Hantzsch sehr wahrscheinlich gemachte Existenz eines roten, chinoiden inneren Salzes zu verstehen), jeder der gelben Verbindungen, die in der wäßrigen Lösung des azoiden amphoterer Stoffes existieren, ein chinoides Isomeres entsprechen. Auf Grund dieser Ueberlegung kommen wir zu der folgenden Formeltafel (S. 398 und 399).

Ein amphoterer Elektrolyt der hier in Frage kommenden Art läßt sich allgemein durch das Symbol HROH ausdrücken. Seine wäßrige Lösung muß (in welchem Verhältnis zueinander, ist eine sekundäre Frage) folgende Molekelgattungen enthalten:

HROH, H', ROH', OH', HR' und R bzw. R' (vgl. Lundén [159] S. 49).

Wenn wir nun die beiden isomeren Amphoterelektrolyten mit HR_aOH (azoid) und HR_cOH (chinoid) bezeichnen und außerdem nur diejenigen Molekelgattungen berücksichtigen, die den Komplex R enthalten, so haben wir folgende Stoffe:



Innerhalb jedes Isomerenpaares muß ein konstantes Umwandungsverhältnis bestehen.

Außerdem aber stehen die verschiedenen Verbindungen jeder der beiden Typen unter sich sowie mit H' und OH' im Gleichgewichte; bei der azoiden Reihe kommt hierzu noch das Hydratationsgleich-

¹⁾ Z. f. physik. Chem. **36**, 572 (1901)

²⁾ Z. f. anorg. Chem. **13**, 136 (1897).

gewicht des Amins, ganz entsprechend dem bei den rein basischen, azoiden Derivaten angenommenen.

Die Formeltafel gibt nun einen Ueberblick über diese komplizierten Gleichgewichtsverhältnisse.

Desmotropiegleichgewichte bestehen also zwischen der azoiden Verbindung I^a und der chinoiden I^b, ebenso zwischen II^a und II^b und so weiter zwischen je zwei entsprechenden Formen der a- und b-Reihe. Im Interesse der Uebersichtlichkeit ist das Gleichgewichtssymbol \rightleftharpoons nur für die beiden auf der Tafel benachbarten Formen IV und V eingezeichnet worden.

Wir wollen die Gesamtheit der gelben, azoiden Verbindungen in irgend einer Helianthinlösung (gleichgültig welcher Reaktion) als gelbe und die der roten, chinoiden als rote (Farb-)Komponente bezeichnen.

Das Verhältnis $\frac{\text{rote Komponente}}{\text{gelbe Komponente}}$ ist eine stetige [H⁺]-Funktion¹⁾, wie mit aller Sicherheit aus den Versuchen von Veley [213²⁾] hervorgeht³⁾, der die Konzentration der roten Komponente zur vergleichenden kolorimetrischen Bestimmung der Affinitätskonstanten von Säuren usw. benutzte.

Ebenso ist in jeder der beiden isomeren Reihen der Anteil jeder einzelnen Molekelgattung an der Gesamtkonzentration der betreffenden Komponente eine stetige [H⁺]-Funktion, da alle Molekelgattungen einer und derselben Reihe durch Gleichgewichtsbeziehungen direkt oder indirekt miteinander verknüpft sind. Die tatsächlich beobachtete Veränderung des Verhältnisses $\frac{\text{rot}}{\text{gelb}}$ mit Variation der Säurekonzentration ist demnach nur dann möglich, wenn die Verteilung der Molekelgattungen innerhalb der beiden Komponenten verschiedene [H⁺]-Funktionen sind. Andernfalls bliebe das Verhältnis $\frac{\text{rot}}{\text{gelb}}$ bei jeder einzelnen Molekelgattung und damit auch für die ganze Lösung konstant, in welchen Grenzen auch immer die H⁺-Konzentration variiert würde.

¹⁾ „Katalytische“ Wirkung des Wasserstoffions ist also ausgeschlossen (vgl. [74] S. 1194).

²⁾ Z. f. physik. Chem. 57, 147 (1907). Vgl. auch [212, 214, 215] und siehe oben S. 324.

³⁾ Die Uebersetzung enthält offenbar einen sinnentstellenden Fehler, indem mit der Größe y die Säulenhöhe statt deren Zuwachs bezeichnet wird (S. 153).

Da das Verhältnis $\frac{\text{rot}}{\text{gelb}}$ eine direkte Funktion von $[H^+]$ ist (die Verschiebungen verlaufen symbat), so müssen beim Ansäuern solche Molekelarten, welche ein relativ großes Umwandlungsverhältnis $\frac{\text{rot}}{\text{gelb}}$ haben, in steigendem Maße gebildet werden; welches diese Molekelgattungen sind, darüber lassen sich vorläufig nur Vermutungen äußern. In dem angegebenen Sinne könnte die Veränderung des Verhältnisses $\frac{\text{rot}}{\text{gelb}}$ liegen, wenn die chinoide Form stärker basisch oder schwächer sauer (oder beides) ist als die azoide Form.

Ueber die Stärke der Basenfunktion in den beiden isomeren Reihen läßt sich nichts Sichereres sagen. Hantzsch (s. S. 391) hält die chinoide Base für viel stärker. Wirklich stark oder auch nur mittelstark kann sie jedoch keinesfalls sein, da das chinoide Dimethylaminoazobenzol nach Winkelblechs [223¹⁾] wie nach Salms [188²⁾] Messungen eine sehr schwache Base ist, was sich auch vom Gesichtspunkte des Pseudostoffgleichgewichtes nicht ausreichend erklären ließe. Das Helianthin ist aber als Produkt stark negativierender Substitution in der basischen Funktion sicher noch weit schwächer, was ja auch aus den Versuchen von Winkelblech [223³⁾] und von Salm [188⁴⁾] hervorzugehen scheint. Allerdings darf dabei auch nicht übersehen werden, daß irgendwelche verlässlichen quantitativen Ergebnisse nicht vorliegen, indem z. B. die Salmsche Methode hier versagen muß. Denn die gewöhnliche Bestimmung der Hydrolyse ist zweifellos nicht mehr anwendbar, weil die Stärke der zweiten (hier sauren) Funktion sicher viel zu groß ist, als daß sie vernachlässigt werden dürfte (vgl. Lundén [159⁵⁾]).

Einen gewissen Anhalt gibt auch die relativ große Indifferenz des Helianthins gegen Chlorwasserstoff hinsichtlich der Bildung des salzsauren Salzes (Hantzsch [74⁶⁾]).

Wichtig ist ferner noch das Verhalten anderer, mit dem Helianthin vergleichbarer Stoffe, die teils als Base teils als Säure eine Funktion von anderer Stärke haben. So ist das Tropäolin 00, die Phenylaminoazobenzolsulfosäure, gegen Säuren so wenig empfindlich,

¹⁾ Z. f. physik. Chem. **36**, 573 (1901).

²⁾ Z. f. physik. Chem. **57**, 497 (1907).

³⁾ Z. f. physik. Chem. **36**, 570 (1901).

⁴⁾ Z. f. physik. Chem. **57**, 494 (1907). [Vgl. auch oben S. 333.]

⁵⁾ S. 56. ⁶⁾ Ber. **41**, 1192 (1908).

daß Glaser diesen Stoff in seiner Eigenschaft als Indikator für unbrauchbar erklärt [40¹⁾]. Wir haben hier zweifellos eine wesentlich schwächer basische und eine etwas stärker saure Funktion. Ueber das Umwandlungsverhältnis der einzelnen Molekelarten ist hier ebenfalls nichts bekannt. Für die Salze des entsprechenden nur basischen Stoffes, des Phenylaminoazobenzols, ist eine sehr ausgesprochene Tendenz zur Umlagerung in die chinoide Form sicher [98²⁾].

Das Gegenstück dazu bildet die Dimethylaminoazobenzolcarbonsäure, ein Amphoterelektrolyt, der als Carbonsäure sehr viel schwächer saure und vermutlich sehr viel stärker basische Natur besitzt. Er zeigt große Empfindlichkeit gegen Säure (wenigstens für die o-Verbindung nachgewiesen, Rupp und Loose [184³⁾]) und bildet mit Chlorwasserstoff ein wohlcharakterisiertes Salz⁴⁾.

Es scheint sonach die basische Natur der hier in Frage kommenden Amphoterelektrolyte sehr wesentlich in Frage zu kommen. Man könnte daher die Umwandlungsbeziehungen zwischen III^a und III^b (s. Formeltafel) als das Entscheidende ansehen. Zu dieser Annahme steht jedoch im Widerspruch die Beobachtung, daß der in einer sauren Helianthinlösung enthaltene rote Stoff ein Nichtelektrolyt ist (Kremann [150⁵⁾]). Auf der Chinonseite sollte demnach wesentlich inneres Salz oder Zwitterion (V^b oder IV^b) vorhanden sein, während die anderen Molekelgattungen zurücktreten würden.

Eine Entscheidung in einer bestimmten Richtung ist vorläufig nicht möglich, da die verschiedenen Beobachtungen noch in gewissem Widerspruche zueinander stehen.

Jedenfalls ist sicher, daß neben der Umwandlungstendenz der einzelnen Verbindungen in den beiden isomeren Reihen die saure und die basische Natur der betreffenden Amphoterelektrolyte eine wichtige Rolle spielt. Damit ist der Streit darum, ob Methylorange ein saurer oder ein basischer Indikator sei, dahin entschieden, daß

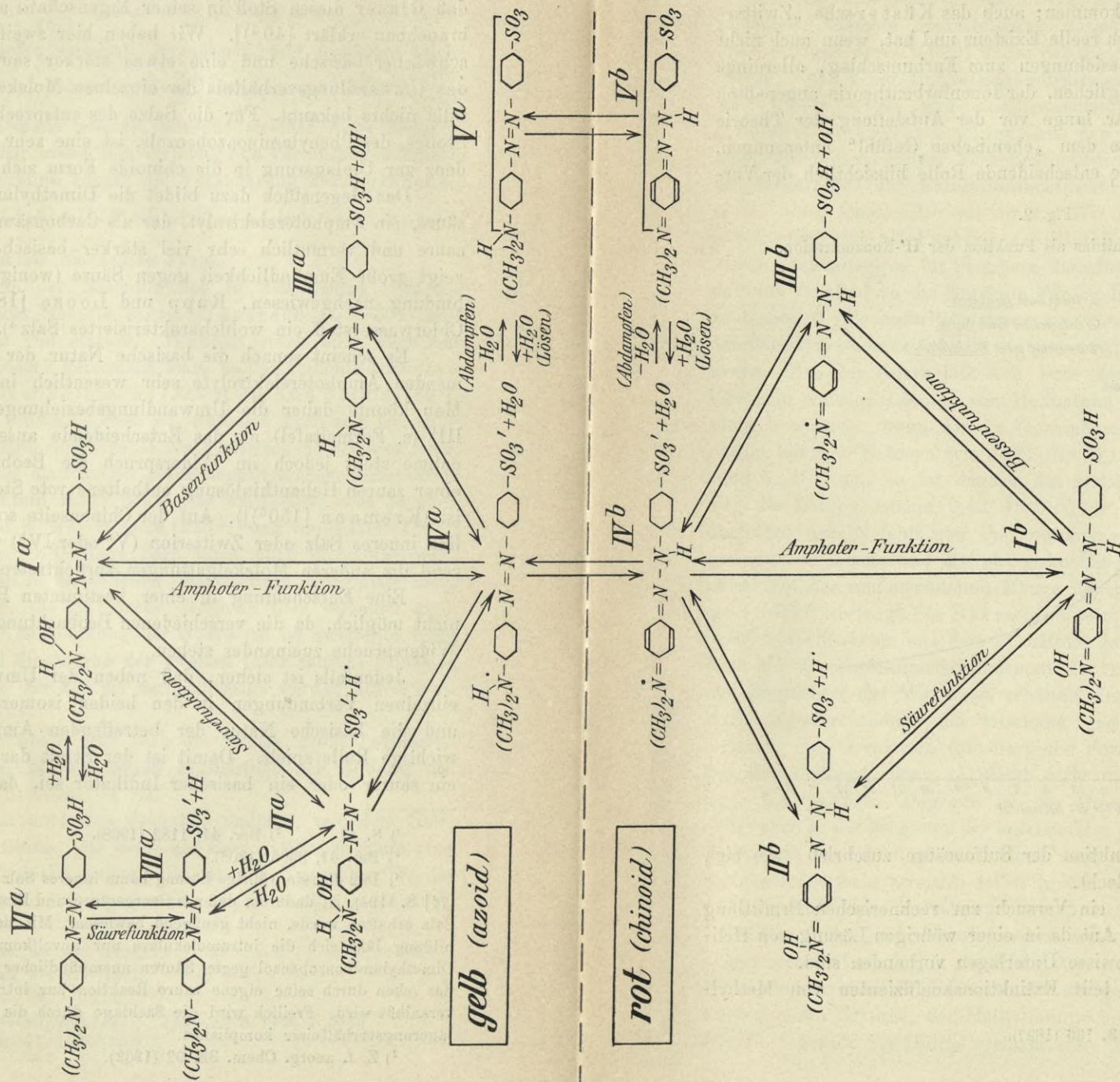
¹⁾ S. 48. ²⁾ Ber. 41, 1182 (1908).

³⁾ Ber. 41, 3905 (1908).

⁴⁾ Daß die rein wäßrige Lösung kaum inneres Salz enthalten soll (Hantzsch [74] S. 1194), ist dadurch, daß aus Benzoessäure und Dimethylaminoazobenzol kein Salz erhalten wurde, nicht genügend bewiesen. Mit der extramolekularen Salzbildung läßt sich die intramolekulare nur unvollkommen vergleichen. So ist Dimethylaminoazobenzol gegen Säuren unempfindlicher als Helianthin (s. Tab. 4), das schon durch seine eigene saure Reaktion zur intramolekularen Salzbildung veranlaßt wird. Freilich wird die Sachlage durch die Verschiedenheit der Umlagerungsverhältnisse kompliziert.

⁵⁾ Z. f. anorg. Chem. 33, 92 (1902).

**Desmotropie- und Ionengleichgewichte
in einer wäßrigen Lösung von Helianthin.**



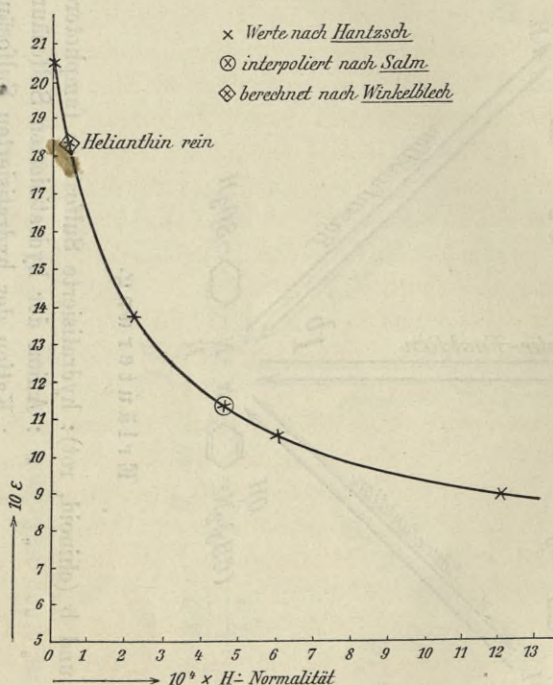
Erläuterung.

- | | | |
|-------------------|-----------------------|---|
| I a (azoid, gelb) | und b (chinoid, rot): | hydratisierte Sulfosäure (amphoterer Elektrolyt). |
| II " | " " | " : Anion der hydratisierten Sulfosäure. |
| III " | " " | " : Kation der hydratisierten Sulfosäure. |
| IV " | " " | " : Amphoterion der hydratisierten Sulfosäure (Zwitterion). |
| V " | " " | " : inneres Salz der hydratisierten Sulfosäure. |
| VI " | " " | " : nicht hydratisierte Sulfosäure. |
| VII " | " " | " : Anion der nicht hydratisierten Sulfosäure. |

beide Funktionen in Frage kommen; auch das Küstersche „Zwitterion“ [151¹⁾] besitzt sicherlich reelle Existenz und hat, wenn auch nicht direkt, so doch indirekt Beziehungen zum Farbumschlag, allerdings nicht mehr in dem ursprünglichen, der Ionenfarbentheorie angepaßten Sinne. Das Zwitterion war lange vor der Aufstellung der Theorie der amphoteren Elektrolyte dem „chemischen Gefühl“ entsprungen, das dem Aminstickstoff eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Ver-

Fig. 2.

Der Farbton des Helianthins als Funktion der H⁺-Konzentration.



minderung der sauren Funktion der Sulfonsäure zuschrieb, wie sich gezeigt hat, mit vollem Recht.

Es sei ferner noch ein Versuch zur rechnerischen Ermittlung der Menge des chinoiden Anteils in einer wäßrigen Lösung von Helianthin gemacht, wofür gewisse Unterlagen vorhanden sind.

Hantzsch [74²⁾] teilt Extinktionskoeffizienten von Methyl-

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. **13**, 136 (1897).

²⁾ Ber. **41**, 1190 (1908).

orange und Helianthin in reinem Wasser sowie bei Gegenwart verschiedener Mengen überschüssiger Salzsäure und Natronlauge mit. Die Lösungen waren 0,0001 n., so daß die Molekularextinktion 10000 ϵ betrug, wenn ϵ den Extinktionskoeffizienten bedeuten soll. Das Beer'sche Gesetz erwies sich im Konzentrationsintervall 0,0001 n. bis 0,00002 n. als praktisch gültig. Aus den mitgeteilten Werten ersieht man, daß mit steigender Säurekonzentration bei gleicher Verdünnung des Helianthins der Extinktionskoeffizient für die zur Messung benutzte blaue Quecksilberlinie sinkt. Wir stellen nun diesen Extinktionskoeffizienten als Funktion der Säurekonzentration, oder, was in diesen Verdünnungen für Salzsäure dasselbe ist, der H^+ -Konzentration, dar und erhalten so die Kurve in Fig. 2. Es ist hier für die H^+ -Konzentration 0 (die natürlich, streng genommen, niemals erreicht wird) der Extinktionskoeffizient 2,05 angenommen; die Einzelwerte schwanken etwas. Aus der Kurve läßt sich zwar der Extinktionskoeffizient für eine rein wäßrige Lösung von Helianthin in der benutzten Verdünnung berechnen, wenn wir die (scheinbare) Säurekonstante für Helianthin haben. Nehmen wir dafür den Winkelblech'schen Wert von rund $3 \cdot 10^{-5}$ an, so ist danach das Helianthin zu 42% gespalten, und die Lösung mithin $0,42 \cdot 10^{-4}$ n. für H^+ . Zur Berechnung des chinoiden Anteils fehlt nun aber noch eine Beziehung zwischen umgewandelter Menge und Extinktionskoeffizient. Daß der letztere sich linear mit der umgewandelten Menge ändert, sofern das Volum konstant bleibt, verlangt das Beer'sche Gesetz; wir können also den Extinktionskoeffizienten aus dem Verhältnis der Komponenten berechnen, falls wir die Extinktionskoeffizienten der reinen Grenzformen haben, und umgekehrt das Mischungsverhältnis der beiden Formen aus dem Extinktionskoeffizienten der Mischung und dem der reinen Grenzformen. Der Grenzwert für die gelbe Form ist nun zweifellos der des Methylorange, denn er steigt nicht mehr bei Zusatz überschüssiger Natronlauge. Dagegen ist der Grenzwert für die rote Form sicher auch in der sauersten der untersuchten Lösungen ($12 \cdot 10^{-4}$ n. H^+) noch nicht erreicht und wird auch dem ganzen Verlauf der Kurve nach nicht so bald erreicht, selbst in viel stärker saurer Lösung.

Es fehlt also eine der zur Berechnung notwendigen Größen.

Hier finden wir aber die erforderliche Ergänzung in den Messungen von Salm, der ja die Affinitätskonstanten zu bestimmen versuchte, indem er die H^+ -Konzentration der gerade zur Hälfte verfärbten Lösung maß. Er fand, daß Methylorange bei einer H^+ -Normalität von $4,6 \cdot 10^{-4}$ gerade zur Hälfte verfärbt war. Benutzen wir diesen Wert

für unsere Rechnung, so ergibt sich Koeffizienten für die angegebene H₂ gültigen Aenderung sein soll, für Koeffizienten der Wert $2 \times (2,05 - 1,13)$ selbst 0,21. Daraus berechnet sich der Umwandlungsgrad der rein wäßrigen Lösung zu 12%. Es muß auffällig erscheinen, daß diese Differenz in den Messungen nicht deutlicher zum Ausdruck kommt.

In der Tat konnte denn auch neuerdings festgestellt werden¹⁾, daß die Ergebnisse der früheren Untersuchungen wegen der noch zu geringen Genauigkeit der Messungen (die absorbierende Schicht der Helianthinlösung mußte so dünn gewählt werden, daß die Schichtdicke nicht genau genug gemessen werden konnte) bei den stärker gelben Lösungen mit größeren Versuchsfehlern behaftet waren. Aus neueren Bestimmungen mit feineren Hilfsmitteln ergibt sich für die rein wäßrige Helianthinlösung die Möglichkeit eines Gehaltes von 10—20% chinoider Verbindung, also in bester Uebereinstimmung mit der oben mitgeteilten Berechnung.

Endlich sei auch noch auf die für den Umschlag des Helianthins so wichtige Frage nach der Stärke der chinoiden Basen eingegangen. Oben war bereits erwähnt worden, daß das chinoides Dimethylaminoazobenzol jedenfalls recht schwach ist, obwohl es eine wasserstofffreie Ammoniumbase ist. Die Auffassung der chinoiden Basen als starker Elektrolyte (s. S. 391) gründet sich wohl im wesentlichen auf die Untersuchungen an den Farbbasen (s. S. 372). Nach Hantzsch sind die echten Farbbasen von der Stärke der Alkalihydroxyde [109²⁾], und wenn auch zwischen den Farbbasen und denen der chinoiden Aminoazobenzolreihe recht erhebliche konstitutive Verschiedenheiten bestehen, so ist gleichwohl nicht einzusehen, warum erstere so außerordentlich stark, letztere im Vergleich damit so sehr schwach sind.

Vielleicht sind die Farbbasen aber gar nicht so stark, wie sie scheinen. Die Beurteilung ihrer Stärke beruht auf der stark alkalischen Reaktion und hohen Leitfähigkeit der Lösungen, die man bei der Zersetzung der echten Farbsalze mit Alkalilauge, Barytlauge oder Silberoxyd erhält. Wenn aber diese stark alkalischen Lösungen keinen wahren Gleichgewichtszustand, in dem also auch die ungespaltene echte Base auftreten muß, darstellen, sondern ein labiles System, das nur mit relativ geringer Geschwindigkeit seinem eigentlichen Gleichge-

¹⁾ Privatmitteilung von A. Hantzsch.

²⁾ Ber. 33, 281 (1900).



III-307139

Kdn 452/57



100000300660

