

hitzten Wasserdämpfen (vielleicht auch mit Salmiakdämpfen) flüchtig sind, scheint mir noch ein anderes Moment für die Beförderung jener Fumarolenprodukte an die Oberfläche in Betracht zu kommen. Indem überhitzte Wasserdämpfe jene heiße Lava durchstreichen, lösen sie Chloralkalien und andere flüchtige Substanzen heraus und führen sie mit sich. Beim Austritt aus der heißen Region der Lava kann sich dann der größte Teil der mitgeführten, schwer flüchtigen Substanzen abscheiden⁵⁾.

Meine bisherigen Versuche gelten für ein Temperaturbereich von 500–700°. Ich beabsichtige, die Untersuchung auf höhere Temperaturgebiete auszudehnen.

Betrachtungen über die Konstitution der Alkalisalze des Phenolphthaleins und über das Verhalten des Phenol- phthaleins gegen Alkalilaugen höherer Konzentration.

VON B. M. MARGOSCHES.

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie der deutschen Technischen Hochschule zu Brünn.

(Eingeg. d. 25./8. 1906.)

Das Verhalten der in der Azidimetrie und Alkalimetrie gebräuchlichen Indikatoren gegen Alkalilaugen und Säuren ist größtenteils nur hinsichtlich der in der Maßanalyse üblichen Konzentrationen der genannten Maßflüssigkeiten studiert und festgestellt worden; eine überaus große Anzahl von Veröffentlichungen beschäftigte sich auch mit der Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze der gebräuchlichsten Indikatoren. Das Verhalten der letzteren gegen konzentrierte Alkalilaugen und Säuren wird dagegen auch in größeren Lehrbüchern der analytischen Chemie meist unberücksichtigt gelassen, obwohl dasselbe besonders mit Rücksicht auf die „Theorie der Indikatoren“ von großem Interesse ist.

Gelegentlich einer im Jahre 1902 durchgeführten Untersuchung über das Verhalten von konz. wässrigen Lösungen von Alkalihydroxyden und -silikaten für spezielle technische Zwecke hatte ich wiederholt Gelegenheit, eine bekannte Erscheinung, nämlich die der Entfärbung der — durch verdünnte Alkalilauge — rotgefärbten alkoholischen Phenolphthaleinlösungen durch konz. Alkalilaugen wahrzunehmen.

Da die rote Farbe der alkalischen Lösung von Phenolphthalein auf die Farbe des Phe-

nolphthaleinions zurückgeführt wird, so lag der Versuch nahe, ob in Übereinstimmung mit der Indikatorentheorie beim Erwärmen der durch konz. Lauge entfärbten Lösung oder durch Verdünnen derselben mit Wasser, die Rotfärbung wieder zum Vorschein kommen werde. Diesbezügliche Versuche führten zu einem positiven Ergebnisse.

Ich zog nun zur näheren Orientierung hierüber — nach erfolgloser Durchsicht einiger analytischer Werke — die im Jahre 1901 erschienene inhaltsreiche Monographie von F. Glaser, betitelt: „Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie“, zu Rate und fand diesbezüglich auf S. 98 derselben folgende Angabe:

„Stärkere Alkalilaugen lassen die rote Farbe des Indikators nicht zum Vorschein kommen; es findet offenbar Zerstörung des Moleküls statt, da auch beim Verdünnen mit Wasser die Rötung nicht auftritt.“

Diese Angabe stand teilweise im Widerspruche mit den Ergebnissen meiner Beobachtungen, und ich habe zunächst — um nicht unnützer Weise bereits genau festgestellte Tatsachen zu überprüfen — die einschlägige Literatur gesichtet. Hierbei zeigte sich nun, daß das durch die genannten Versuche beobachtete Verhalten des Phenolphthaleins bereits bekannt und in vielen Hand- und Lehrbüchern der organischen Chemie beschrieben ist.

Eine Veröffentlichung meiner Versuche für sich allein hätte wohl nur eine „Bestätigung älterer Beobachtungen“ bedeutet, und es wurde daher seinerzeit von einer solchen abgesehen; obwohl eine Berichtigung der Angabe von Glaser am Platze gewesen wäre, insbesondere weil letztere sich auch in einem unserer besten analytischen Lehrbücher wiederfindet.

Eine in dieser Zeitschrift vor kurzem veröffentlichte Arbeit von Dr. R. Cohn (diese Z. **19**, 1389 [1906]) veranlaßt mich, an dieser Stelle auch das im allgemeinen nur wenig bekannte Verhalten des Phenolphthaleins gegen Alkalilaugen höherer Konzentration zu erörtern; um so mehr, als inzwischen die Fortsetzung der oben erwähnten Versuche (nach verschiedener Richtung) auch einige bisher noch unbekannte Tatsachen ergeben hat.

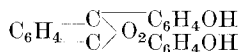
Über das Verhalten und die Konstitution des Phenolphthaleins, speziell in verdünnt alkalischer Lösung, liegen viele umfangreiche, zum Teil sich widersprechende Untersuchungen vor, die bei der Besprechung des Verhaltens des Phenolphthaleins gegen Alkalilaugen höherer Konzentration herangezogen werden müssen. Die bisher erschienenen Veröffentlichungen wurden noch nicht in der Form einer zusammenfassenden Darlegung — auf welche verwiesen werden könnte — wiedergegeben, und es erscheint daher zweckmäßig, der Beschreibung des Verhaltens des Phenolphthaleins gegen konz. Alkalilaugen, eine auf den obengenannten Gegenstand sich beziehende — so weit als möglich vollständige — Literaturübersicht vorzuschicken.

⁵⁾ In der früheren Abhandlung ist der Satz S. 1326: „Angaben über Tatsachen, die letzteres (die Anwesenheit von Dämpfen von Chloriden des Eisens, Natriums usw. in den Gasen des Kraters) direkt beweisen, habe ich freilich bisher nicht finden können“, nicht mehr aufrecht zu erhalten. — In betreff des Chorgehaltes der Fumarolen- und Kratergase muß noch betont werden, daß Chlor bei entsprechend hoher Temperatur natürlich auch durch Dissoziation von Chloriden, besonders von Eisenchlorid, entstehen kann.

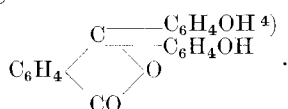
I.

Das Phenolphthalein ($C_{20}H_{14}O_4$) wurde bekanntlich von A. v. Baeyer¹⁾ (1871) entdeckt und von E. Luck²⁾ (1877) als Indikator für maßanalytische Zwecke empfohlen.

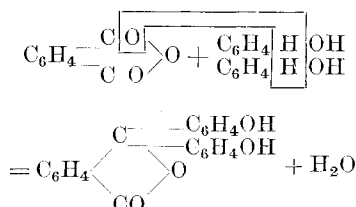
v. Baeyer schrieb ursprünglich dem Phenolphthalein die symmetrische Konstitutionsformel



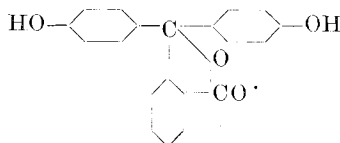
zu, und erst weitere eingehende Untersuchungen dieses Forschers und seiner Mitarbeiter ergaben³⁾ (1880), daß die Phtaleine als Laktone aufgefaßt werden müssen, und daß dem Phenolphthalein folgende Formel zukommt:



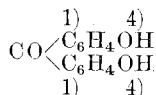
Bei der Einwirkung des Phenols auf das Phtalsäureanhydrid:



tritt das verbindende Kohlenstoffatom vorzugsweise in die p-Stellung zu den Hydroxylgruppen der Phenolmoleküle, so daß also dem Phenolphthalein die folgende aufgelöste Formel zugeschrieben werden muß⁵⁾:



Die Richtigkeit dieser Formel ergibt sich u. a. auch daraus, daß das Phenolphthalein in der Alkalischmelze neben Benzoësäure das 44' Dioxybenzophenon



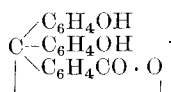
liefert⁶⁾.

1) Berl. Berichte **4**, 658 (1871).

2) Z. anal. Chem. **16**, 322 (1877).

3) Liebigs Ann. **262**, 68 (1880).

4) Will man den Methankohlenstoff bzw. die Zugehörigkeit zu der Triphenylmethanreihe besonders hervorheben, so wird die Formel folgendermaßen geschrieben:



5) Vgl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie 2 Bd. II. Tl., I. Abtlg. S. 155.

6) Baeyer und Burkhardt, Berl. Berichte **11**, 1299 (1878).

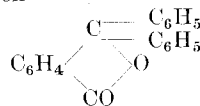
Das Phenolphthalein kann somit als p₂-Dioxyphthalophenon⁷⁾ angesprochen werden⁸⁾.

Diese Anschauung über die Konstitution des Phenolphthaleins wurde seither von sämtlichen auf diesem Gebiete tätigen Forschern als die richtige anerkannt. Beispielsweise sei hervorgehoben, daß neuerdings die laktontartige Struktur des Phenolphthaleins durch J. Herzig und J. Pollak⁹⁾ (1902) — Verhalten des Phenolphthaleins gegen Diazomethan — nachgewiesen wurde.

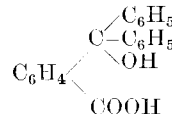
Die Konstitution der Salze des Phenolphthaleins wurde zunächst — bis in die neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts — ebenfalls, wie die des „freien“¹⁰⁾ Phenolphthaleins, als einer laktontartigen Struktur entsprechend angenommen¹¹⁾. Als man aber anfangs Zusammenhang zwischen Färbung und Konstitution näher zu berücksichtigen glaubte man — wie dies insbesondere von R. Nietzki und P. Schroeter¹²⁾ (1895) hervorgehoben wurde —, daß für die der Phtaleingruppe gehörigen Körper von ausgesprochenem Farbstoffcharakter, die Annahme einer laktontartigen Struktur nicht mehr genüge.

Um die Ähnlichkeit der Phtaleine mit den Aurinen oder Rosanilinen in der Konstitutionsformel hervortreten zu lassen, nahm A. Bernthsen¹³⁾ (1892) an, daß nur die „freien“ farblosen Phtaleine den Laktonting enthalten, während in den gefärbten Alkalisalzlösungen der Phtaleine der Laktonting nicht mehr vorhanden ist, sondern das Methankohlenstoffatom und ein Sauerstoffatom sich mit dem Benzolrest in chinoider Bindung

7) Mit „Phtalophenon“ („Diphenylphtalid“) wird das Laktone



der unbeständigen Triphenylcarbinolorthocarbon-säure



bezeichnet.

8) Vgl. u. a. G. v. Georgievics, Lehrb. d. Farbenchemie 1895, 130 und II. Aufl. 1902, S. 163.

9) Wiener Monatshefte **23**, 709 (1902).

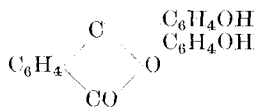
10) Unter „freies“ Phenolphthalein wird, der Einfachheit halber, das Phenolphthalein im freien Zustande — im Gegensatz zu dem an Alkali gebundenen Phenolphthaleinrest — bezeichnet.

11) So z. B. hat R. Benedikt in seinem Buche: „Die künstlichen Farbstoffe (Teerfarben)“ 1883, bei Besprechung der Phtaleine (S. 175 u. ff.) die Konstitution der Salze überhaupt nicht in Betracht gezogen.

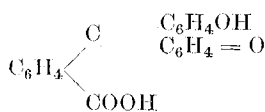
12) Berl. Berichte **28**, 44 (1895).

13) Chem.-Ztg. **16**, 1956 (1892); Ref. eines Sitzgsber. d. chem. Ges. zu Heidelberg (16./12. 1892). — Vgl. a. v. v. Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen X. Aufl. 1905, Bd. 2, S. 485.

befinden¹⁴⁾. Bei der Bildung des Alkalisalzes des Phenolphthaleins müßte somit eine desmotrope Umlagerung eintreten. Speziell für das Phenolphthalein kommen dann folgende zwei Konstitutionsformeln in Betracht, je nachdem dasselbe in „freiem“ oder „gebundenem“ Zustande sich befindet:



(Laktoidformel)

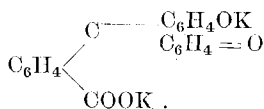


(Chinoidformel).

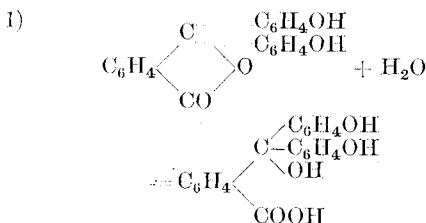
Die Anschauung von Bernthsen wurde damals (1892) auch von Richard Meyer¹⁵⁾, einem unserer hervorragendsten Forscher auf dem Gebiete der Phtaleine, geteilt.

Kurze Zeit nach dem Erscheinen der Arbeit von Bernthsen hat P. Friedlaender¹⁶⁾ (1893) — wie aus einer in Gemeinschaft mit P. Stange¹⁷⁾ (1893) veröffentlichten Mitteilung hervorgeht, ganz unabhängig von Bernthsen — die chinoide Struktur der Alkalisalze des Phenolphthaleins, auf Grund seiner Untersuchungen über das Phenolphthaleinoxim, dargelegt.

Friedlaender schrieb ursprünglich¹⁸⁾ dem Phenolphthaleinoxim — der Verbindung zwischen Phenolphthalein und Hydroxylamin — eine chinoide Struktur zu und folgerte hieraus z. B. für das Kaliumsalz des Phenolphthaleins die Konstitutionsformel:



H. E. Armstrong¹⁹⁾ (1893) erklärt den Übergang des Laktons in das chinoide Salz bei der Einwirkung von Alkalien auf Phenolphthalein durch folgende Reaktionen:



¹⁴⁾ Bereits hier sei mit Rücksicht auf die Chromophorentheorie bemerkt, daß die Laktongruppe an sich nicht chromophore Eigenschaften besitzt.

¹⁵⁾ R. Meyers Jahrb. d. Chem. **2**, 459.

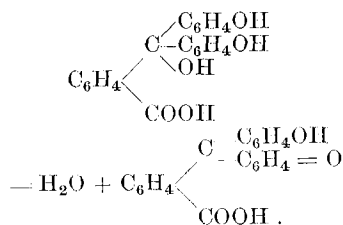
¹⁶⁾ Berl. Berichte **26**, 172 (1893).

¹⁷⁾ Berl. Berichte **26**, 2258 (1893).

¹⁸⁾ Vgl. die eben genannte Arbeit von Friedlaender und Stange.

¹⁹⁾ Chem. News **67**, 143; vgl. indessen auch E. Hjelt, Chem.-Ztg. **18**, 3 (1894).

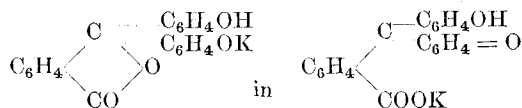
2)



Auch Otto Fischer und E. Hepp²⁰⁾ (1893), Dehnst²¹⁾ (1893), R. Nietzki²²⁾ (1895), A. Haller und A. Gujot²³⁾ (1895), A. G. Green²⁴⁾ (1902), letzterer gemeinschaftlich mit A. G. Perkin²⁵⁾ (1904) und viele andere anerkannte Forscher beifürworteten die Chinoidtheorie, so daß Richard Meyer²⁶⁾ noch im Jahre 1903, anlässlich seines Vortrages: „Zur Konstitution der Phtaleinsalze“ auf dem Kasseler Naturforschertag einleitend sagen konnte: „Während dem farblosen Phenolphthalein im freien Zustande unzweifelhaft die von Adolf v. Baeyer begründete Laktoidformel zukommt, ist gegenwärtig wohl die Mehrzahl der Chemiker geneigt, seinen gefärbten Alkalisalzen chinoide Konstitution zuzuschreiben“²⁷⁾.

Eine Erweiterung in den Ansichten über die Auffassung der Chinoidtheorie haben in neuester Zeit Green und Perkin²⁸⁾ (1904) mitgeteilt. Nach ihren Untersuchungen würde bei Hinzufügung einer Alkalihydroxyldlösung zu „freiem“ Phenolphthalein zunächst ein Ersatz des Wasserstoffes der Hydroxylgruppe durch das Alkalimetall stattfinden. Das so gebildete Salz ist nun vermutlich unbeständig und geht sofort in das farbige chinoide Salz über.

Diese Ansicht des Überganges von



läßt sich, wie ich weiter unten zeigen werde, unter Zuhilfenahme der „Pseudosäurentheorie“ von Hantzsch²⁹⁾ einigermaßen begründen.

Nach einer zweiten Ansicht — eigentlich der ursprünglichen — über die Konstitution der Salze des Phenolphthaleins, kommt denselben, ähnlich wie dem „freien“ Phenolphthalein, eine laktoidartige Struktur zu.

Aus dem bisher Erwähnten erhellt, daß in

²⁰⁾ Berl. Berichte **26**, 2236 (1893).

²¹⁾ Chem.-Ztg. **17**, 654 (1893).

²²⁾ loc. cit.

²³⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **120**, 296.

²⁴⁾ Z. Farb- u. Textilchem. **1**, 413 (1902).

²⁵⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 50 (1904).

²⁶⁾ Verh. Naturf.-Ges. **75**, II. Tl., 1. Hälfte S. 75.

²⁷⁾ Ich möchte noch bemerken, daß Otto Fischer und E. Hepp (Berl. Berichte **27**, 2790 (1894) die Phtaleine in drei Gruppen einteilen: Leukophtaleine (z. B.: Phtalophenon), Chinoide Phtaleine (z. B. Fluorescein) und Tautophtaleine (diese sind farblos und geben gefärbte Salze, z. B. Phenolphthalein.)

²⁸⁾ loc. cit; konf. Ref. Chem. Centralbl. 1904, I, 1088.

den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts und auch am Anfang des gegenwärtigen nur wenige Forscher dieser, insbesondere von E. Hjelt, J. Herzig, Hans Meyer, A. Bistrzycki und K. Nencki vertretenen Ansicht beipflichteten. Inzwischen hatten sich aber die experimentellen Beweise für die laktonartige Struktur der Phenolphthaleinsalze so sehr angehäuft, daß viele Vertreter der Chinoidtheorie, wie z. B. P. Friedlaender, Richard Meyer u. a. m. diese Theorie aufgegeben haben und auch für die Phenolphthaleinsalze eine laktonartige Struktur annehmen.

Aus den dieses Thema behandelnden mühevollen Untersuchungen ist zu entnehmen, daß viele irrige Auffassungen über die Phenolphthaleinsalze auf die dem Phenolphthalein und seinen Derivaten zugeschriebene besonders große Analogie mit dem Fluorescein und seinen Abkömmlingen zurückzuführen sind²⁹⁾.

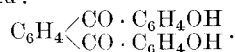
Die Frage der „chinoiden oder laktonartigen Struktur“ der Phenolphthaleinsalze wurde von J. Herzig und Hans Meyer³⁰⁾ (1895) zunächst in einer vorläufigen Mitteilung zugunsten der laktonartigen Struktur beleuchtet. Die genannten Forscher zogen aus der laktonartigen Struktur einiger Äther des Phenolphthaleins den Schluß, daß auch den Salzen des Phenolphthaleins eine ähnliche Struktur zukommen könnte³¹⁾.

Zur Erklärung der Färbung der gelösten Salze des Phenolphthaleins wurden von Herzig und Hans Meyer verschiedene mögliche Ursachen, die eine Färbung hervorrufen könnten, angeführt, von denen ich hier nur die vom physikalisch-chemischen Standpunkte wichtige Annahme: „daß ein ungefärbtes Laktosalz durch Ionisierung eine gefärbte Lösung geben kann“ hervorheben will.

In dieser vorläufigen, wie auch kurze Zeit nachher in einer definitiven Mitteilung³²⁾ (1896), wiesen die Genannten auch darauf hin, daß von allen möglichen Formeln, die dem Phenolphthaleinoxim zugeschrieben werden könnten, die von Friedlaender angeführte die unwahrscheinlichste ist. Die Untersuchungen von Richard Meyer und O. Spengler (1903) haben dies bestätigt.

Nach weiteren Untersuchungen von Hans Meyer³³⁾ (1899) kommt dem Phenolphthalein in

verdünnten alkalischen Lösungen die Struktur eines Diketons³⁴⁾ zu:



Die Versuche ergaben, daß in der gefärbten alkalischen Lösung des Phenolphthaleins „sowohl die beiden Hydroxyle noch vorhanden sind, als auch, daß der Laktonring nicht in Carboxyl übergegangen ist.“

E. Hjelt³⁵⁾, der (1894) auf die relativ große Beständigkeit der Phthaleine gegen Alkali hingewiesen hat, hält³⁶⁾ (1903), aus ebengenannten Grunde, gegenüber der Annahme einer gewöhnlichen hydrolytischen Spaltung des Laktonringes die Ansicht von Hans Meyer, nach welcher verdünnte Alkalilösungen eine Tautomerisation zu symmetrischen Phthalphenonderivaten bewirken können, für viel wahrscheinlicher.

Die schwächere Azidität des Phenolphthaleins im Vergleich mit derjenigen des Aurins führt auch P. N. Raikow³⁷⁾ (1903) zur Annahme der von Hans Meyer vorgeschlagenen Phthalphenonformel.

Richard Meyer³⁸⁾ (1899) und Friedlaender³⁹⁾ (1903) stimmen dieser Ansicht — die von ersterem als „vorübergehende Ansicht von H. Meyer“ bezeichnet wird — nicht bei⁴⁰⁾.

Besondere Bedeutung muß, den heutigen Anschauungen entsprechend, einer Arbeit von A. Bistrzycki und K. Nencki⁴¹⁾ (1896) zugesprochen werden. Die genannten Forscher kamen, ebenfalls auf Grund der Konstitution einiger Äther des Phenolphthaleins, zur Ansicht, daß auch dem Alkalisalze des Phenolphthaleins eine laktonartige Struktur entspricht. In dieser Arbeit finden wir für das Kalisalz des Phenolphthaleins die einfachste Formulierung:



angeführt.

Weitere Anhaltspunkte für die Laktoidtheorie wurden in neuerer Zeit durch die eingehenden Untersuchungen von Richard Meyer und O. Spengler⁴²⁾ (1903) geliefert.

Richard Meyer war, wie bereits erwähnt, zunächst (1892) ein Anhänger der Chinoidtheorie. Aus seinen neuesten Versuchen, die in Gemeinschaft mit Spengler durchgeführt wurden, zog aber auch Richard Meyer den

²⁹⁾ Dies geht insbesondere aus einem im Jahre 1903 gehaltenen Vortrag von Richard Meyer: „Fluoreszenz und chemische Konstitution“ (Verh. Naturf.-Ges. loc. cit 78), hervor. Bezüglich der Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemische Konstitution vgl. auch: Derselbe, Festschrift d. Techn. Hochschule Braunschweig 1897, 155, Z. physikal. Chem. **24**, 468 (1898), Berl. Berichte **31**, 1739 (1898) E. Buckingham, Z. physik. Chem. **14**, 129 (1894) und H. Kauffmann, Ahrens Sammlung **11**, 1—102 (1906).

³⁰⁾ Berl. Berichte **28**, 3258 (1895).

³¹⁾ Vgl. auch Dieselben, Berl. Berichte **29**, 138 (1896.)

³²⁾ Wiener Monatshefte **17**, 429 (1896.)

³³⁾ Wiener Monatshefte **20**, 337 (1899); vgl. auch Derselbe, Österr. Chem.-Ztg. **2**, 279 (1899).

³⁴⁾ Vgl. die ursprüngliche von Baeyer aufgestellte Konstitutionsformel für das Phenolphthalein.

³⁵⁾ Chem.-Ztg. **18**, 3 (1894).

³⁶⁾ E. Hjelt, Über die Laktone, Ahrens Sammlung **8**, 123 (1903).

³⁷⁾ Chem.-Ztg. **27**, 1125 (1903).

³⁸⁾ R. Meyers Jahrb. d. Chem. **9**, 402 (Eingehende Kritik). Vgl. auch Berl. Berichte **36**, 2957 (1903).

³⁹⁾ R. Meyers Jahrb. d. Chem. **13**, 449.

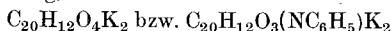
⁴⁰⁾ Siehe auch Beilsteins Handb. d. org. Chem., 2. Ergzgsbd. 1903, S. 1153.

⁴¹⁾ Berl. Berichte **29**, 131 (1896).

⁴²⁾ Berl. Berichte **36**, 2949 (1903).

Schluß, daß die Umsetzungen des Phenolphthaleins mehr für eine laktoide als chinoide Konstitution der Phenolphthaleinsalze sprechen. Von dem Phenolphthalein selbst konnten überhaupt keine bestimmt chinoide Derivate erhalten werden, ⁴³⁾ und, wie besondere Versuche ergaben, kommt dem Phenolphthaleinoxim keine chinoide, sondern eine laktoide Struktur zu. Mit letzterem fiel — wie dies auch P. Friedlaender ⁴⁴⁾ selbst hervorhebt — das einzige experimentelle Argument für die Chinoideformel. ⁴⁵⁾

Besondere wichtige Beweise für die Richtigkeit der Laktoidtheorie lieferten Richard Meyer und O. Spengler in einer im Jahre 1905 veröffentlichten Abhandlung ⁴⁶⁾. Sowohl Phenolphthalein wie Phenolphthaleinanilid brauchen 2 Mol. KOH zur Lösung, in der sich demnach die Salze



finden; ebenso verhält sich Hydrochinonphthalein. Da in dem Anilid eine Karboxylgruppe ausgeschaltet ist, da ferner die roten Phthaleinsalze beim Methylieren den laktoiden Dimethyläther liefern, müssen sie zwei OK-Gruppen enthalten.

Die Ansicht von Richard Meyer wird auch von A. v. Baeyer (1905) [siehe weiter unten] geteilt.

* * *

Die Konstitution des Phenolphthaleins und der Phenolphthaleinsalze hat früher eigentlich nur den

⁴³⁾ Vgl. indessen: R. Nietzki und E. Burckhardt. Berl. Berichte **30**, 175 (1897).

⁴⁴⁾ R. Meyers Jahrb. d. Chem. **13**, 449; vgl. auch Friedlaender und Stange, Berl. Berichte **26**, 2259 (1897).

⁴⁵⁾ Aus dem gegebenen bis in das Jahr 1904 reichenden, geschichtlichen Überblick geht hervor, daß die Frage nach der Konstitution der Salze des Phenolphthaleins, die eine große Anzahl hervorragender Organiker beschäftigt hat, noch immer nicht als gelöst betrachtet werden konnte, so daß R. Anschütz und G. Schroeter in Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen X. Aufl., 1905, Bd. 2, S. 486 mit Recht bemerkten, daß „über die Formulierung des Phenolphthaleinsalze ein endgültiger Entscheid noch abzuwarten bleibt“.

Eine ähnliche Ansicht wurde auch von E. Hjelt (op. cit. 1903, 126) ausgesprochen. Es ist aber hinzuzufügen, daß zu jener Zeit die interessanten Versuchsergebnisse von Richard Meyer und Spengler noch nicht bekannt waren. Daß aber auch Richard Meyer selbst ähnlicher Anschauung ist, läßt sich vielleicht schließen aus den Schlußworten seines Vortrages: „Fluoreszenz und chemische Konstitution“ (loc. cit., S. 80): „Warum Phenolphthalein und Hydrochinonphthalein sich nicht tautomer verhalten, obwohl in ihrer Konstitution die Vorbedingungen dazu ebenso vorhanden zu sein scheinen wie beim Fluorescein, muß vorläufig dahingestellt bleiben“.

⁴⁶⁾ Berl. Berichte **38**, 1318 (1905); vgl. auch Friedlaender, Meyers Jahrb. d. Chem. **15**, 457, ferner Green und King, Berl. Berichte **39**, 2365 (1906).

Organiker besonders interessiert. Der Analytiker begnügte sich mit der Kenntnis der Tatsache, daß das Phenolphthalein in neutraler und saurer Lösung farblos und in alkalischer (verdünnter) Lösung rot gefärbt ist. Erst seit dem Erscheinen des von Wilhelm Ostwald verfaßten Werkes: „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ (1894) und der dort angeführten von Ostwald selbst herrührenden „Indikatoretheorie“ ⁴⁷⁾ wird vom Analytiker u. a. auch dem Verhalten und der Konstitution des Phenolphthaleins mehr Aufmerksamkeit geschenkt. ⁴⁸⁾

Nach Ostwald darf wohl in erster Linie F. W. Küster genannt werden, welcher an vielen Beispielen aus der Reihe der Indikatoren zeigte, wie die analytische Chemie ihre wissenschaftliche Grundlage in der Ionentheorie gefunden hat ⁴⁹⁾.

Die „Indikatoretheorie“ bietet in manchen Fällen ein lehrreiches Beispiel für die Richtigkeit der elektrolytischen Dissoziationstheorie und der Lehre des chemischen Gleichgewichtes; dies wurde sogar von den Analytikern, die der Ionentheorie fernstanden, anerkannt. So z. B. hebt Meineke (1899) im Vorwort zur deutschen Ausgabe des bekannten Lehrbuches der qualitativen und quantitativen Analyse von L. I. de Koninck (Bd. I, S. VII) hervor: „Gern will ich zugeben, daß eine Anzahl von Reaktionen eine einfache Erklärung durch die Vorstellung finden, daß es Ionen sind, welche in Wechselwirkung treten, und daß namentlich die Wirksamkeit der alkalimetrischen und acidimetrischen Indikatoren durch die Ionentheorie dem Verständnis nahe gebracht werden“.

Die von Ostwald vertretene Anschauung, daß die verschiedene Farbe der nicht dissoziierten Indikatorsäure RH oder —base ROH und des Ions R (schwache Säuren bzw. Basen vorausgesetzt) das Wesen eines Indikators bilden, hat wohl —

⁴⁷⁾ I. Aufl. 1894, 104; II. Aufl. 1897, 116; III. Aufl. 1901, 117; IV. Aufl. 1903; vgl. ferner auch: Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. II. Aufl. 1891, 799; Nernst, Theoretische Chemie 1893, 417.

⁴⁸⁾ Es wird weiter unten gezeigt werden, daß dies bisher noch immer nicht in dem Maße, in welchem es wünschenswert wäre, geschehen ist.

⁴⁹⁾ Vgl. u. a. z. B. F. W. Küster, Die Bedeutung der Arrhenius'schen Theorie der Ionenspaltung für die analytische Chemie (Probevorlesung an der Universität zu Göttingen), Z. f. Elektrochem. **3**, 233 u. 357 (1896); ferner Derselbe, Z. anorg. Chem. **13**, 127 (1897); Z. f. Elektrochem. **4**, 105 (1897) usw. — Während F. W. Küster bereits 1897 hingewiesen hatte, „daß die Arrhenius'sche Lehre von der Ionenspaltung der Salze in wässriger Lösung eine neue Ära für das Verständnis und den wissenschaftlichen Ausbau der analytischen Chemie bedeutet“, gibt es leider noch „konservative“ Chemiker, die der modernen Forschung nicht Rechnung tragen wollen. So wurde vor nicht allzulanger Zeit (Konf. Ref. Chem. Centralbl. 1902, II, 819), die Behauptung aufgestellt, daß, „weil die analytische Chemie eine empirische Wissenschaft sei, die Theorie nicht befähigt sei, der Analytik die wissenschaftlichen Grundlagen zu bieten“!!

mit wenigen Ausnahmen⁵⁰) — von berufener Seite vollste Zustimmung gefunden.

Diese im Einklange mit der Lehre der elektrolitischen Dissoziation gegebene Indikatorentheorie hat seither — insbesondere in den letzten Jahren — in vielen Hand-, Lehrbüchern und Monographien Aufnahme gefunden⁵¹), und sie wurde ferner in mehreren mit diesem Thema im Zusammenhang stehenden Experimentalarbeiten zur Anwendung gebracht⁵²).

Die Rolle des Phenolphthaleins beim Titrieren wird z. B. von van Deventer⁵³) in folgender leichtfaßlicher Weise in seiner „Physikalischen Chemie“ erläutert:

Phenolphthalein ist eine Substanz von sehr komplizierter Konstitution und enthält zwei Phenolreste, Gruppen C_6H_4OH . Die Gruppen teilen der Substanz in gewissem Grade die Eigenschaft einer Säure mit, so daß man das Phenolphthalein als eine organische Säure (PH) betrachten kann. Wie alle organischen Säuren, ist auch diese Substanz in wässriger Lösung fast nicht elektrolitisch dissoziiert, was hingegen mit den Salzen wohl der Fall ist. Bei der Neutralisierung mittels einer Base (z. B. Kalilauge) bildet sich ein Salz (PK), und dieses ist dissoziiert in Ionen (K' und P'). Die Rotfärbung der alkalischen Phenolphthaleinlösung ist auf die Bildung von Phenolphthaleinionen (P') aus der undissoziierten Substanz (PH) zurückzuführen.

Daß diese Erklärung richtig ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß alle löslichen Basen mit Phenolphthalein dieselbe Rotfärbung hervorrufen und zweitens aus der Tatsache, daß die Rotfärbung in alkoholischer Lösung äußerst schwach ist — Alkohol vermindert die elektrolitische Dissoziation bedeutend — jedoch

intensiver wird, wenn man die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt.

Ähnlich finden wir gelegentlich der Besprechung der Indikatorentheorie auch in anderen Büchern, nur die Bemerkung, daß das Phenolphthalein, wegen der zwei Phenolhydroxyle den Charakter einer schwachen Säure besitzt, und daß dasselbe „sehr wenig“ oder „fast nicht“ dissoziiert ist, im Gegensatz zu den wässrigen Lösungen seiner Alkalisalze, die, im selben Maße wie andere Salze, bei entsprechender Verdünnung nahezu vollständig dissoziiert sind.

Inwieweit aber die Indikatorentheorie mit der Chinoidtheorie oder mit der Laktoidtheorie sich in Übereinstimmung bringen ließe, hierauf wird **nicht** hingewiesen⁵⁴). Die Tatsache, daß die nicht dissoziierte Molekel des Phenolphthaleins farblos ist, während das Phenolphthaleinion die rote Farbe trägt, genügt nach der Ansicht vieler Chemiker vollständig zur Erklärung sämtlicher in Frage kommenden Phänomene.

Da nach der Chinoidtheorie die Verschiedenheit der Färbung des Phenolphthaleins und seiner verdünnten alkalischen Lösung auf einen Konstitutionsunterschied der Verbindungen zurückgeführt wird, während nach der Indikatorentheorie die Annahme erforderlich ist, daß die Verschiedenheit der Färbung nur dem Unterschiede zwischen der undissoziierten Indikatorsäure und dem dissoziierten Salze zuzuschreiben ist, so läßt sich, streng genommen, zwischen der Chinoid- und der Indikatorentheorie von Ostwald keine Übereinstimmung finden. Versuchsweise soll nun gezeigt werden, daß bei Auffassung der Phenolphthaleins als Pseudosäure die Chinoidtheorie in einem gewissen Zusammenhange mit der elektrolitischen Dissoziationstheorie sich bringen läßt.

A. Hantzsch, der in seiner bekannten Arbeit: Zur Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen⁵⁵) (1899), zum ersten Male den Begriff „Pseudosäure“ feststellte, zählt allem Anscheine nach auch das Phenolphthalein in diese Körpergruppe. Während aber dort viele Körper namentlich als Pseudosäuren bezeichnet werden, wird über Phenolphthalein nur gelegentlich der Mitteilungen über Ionisationsisomerie bzw. über intramolekulare Umlagerungen bei der Bildung von Alkalisalzen, die Bemerkung gemacht⁵⁶):

„Für gewisse Farbstoffe und Indikatoren, z. B. das Phenolphthalein, wird ähnliches bekanntlich aus rein chemischen Gründen angenommen“.

⁵⁴) Ich erwähne auch hier eine interessante Bemerkung von C. A. Bischoff, Meyers Jahrb. d. Chem. **13**, 146 (1903): „Eine besondere Aufmerksamkeit haben in neuer Zeit die „Laktoid-Chinoid“-Verhältnisse beansprucht. Spielen sie doch sowohl bei der Theorie der Indikatoren als bei den Erscheinungen der Fluoreszenz eine Rolle“, woraus die Berechtigung meiner obigen Bemerkungen besonders hervorgeht.

⁵⁵) Berl. Berichte **32**, 575—600 (1899).

⁵⁶) Berl. Berichte **32**, 583 (1899).

⁵⁰) Z. B.: Vaillant, Compt. r. d. Acad. d. sciences **136**, 1193 (1903); Hantzsch, Berl. Berichte **39**, 1090 (1906); Stieglitz, J. Am. Chem. Soc. **25**, 1112 (1903).

⁵¹) So sei beispielsweise auf: A begg, Die Theorie der elektrolitischen Dissoziation, Ahrens Sammlung **8**, 213 (1903); Haber, Technische Elektrochemie 1898, 239; Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1899, Bd. 1, 55; Roloff, Die Theorie der elektrolitischen Dissoziation 1902; Rothmund, Dammers Handb. d. anorg. Chem. 1903 Bd. 4, 65; Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chem. III. Aufl. 1905, Bd. 2, 400, hingewiesen.

⁵²) Es sei nur an die Arbeiten von: G. Bredig, Z. f. Elektrochem. **6**, 33 (1899); Fels, daselbst **10**, 208 (1904); H. Friedenthal, daselbst **10**, 113 (1904); F. Glasner, Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **2**, 61 (1899) und Z. anal. Chem. **38**, 273 (1899) und **41**, 36 (1902); F. W. Küster, Z. anorg. **13**, 127 (1897); G. Lunge, diese Z. **16**, 145 (1903); P. Rohland, Chem.-Ztg. **24**, 314 (1900) u. **29**, 602 (1905); W. Salessky, Z. f. Elektrochem. **10**, 204 (1904); E. Salm, daselbst **12**, 99 (1906); Schmatolla, Berl. Berichte **35**, 3905 (1902); M. Scholtz, Z. f. Elektrochem. **10**, 549 (1904); J. Stieglitz, Amer. Chem. J. **23**, 404 (1900); J. Waddell, Chem. News **77**, 131 (1898) u. J. physical. Chem. **2**, 171 (1898) und von Julius Wagner, Z. anorg. Chem. **27**, 138 (1901) erinnert.

⁵³) 1. Aufl. 1897, 137; 2. Aufl. bearbeitet von E. Cohen 1901, 137. Hier in etwas veränderter Form wiedergegeben.

Hier anschließend bemerkt Hantzsch: „Wenn eine farblose, namentlich auch farblos im Wasser lösliche Wasserstoffverbindung farbige Ionen und farbige feste Alkalisalze erzeugt, so wird dieselbe eine Pseudosäure sein, die bei der Salzbildung und Ionisation in die echte Säure übergeht⁵⁷⁾. Diese Auffassung wird natürlich auf die meisten Indikatoren zu übertragen sein, wozu an dieser Stelle als einziges Beispiel das Paranitrophenol angeführt sei,“. Aus dieser Mitteilung geht somit nicht hervor, ob nach Hantzsch auch das Phenolphthalein mit Sicherheit zu den Pseudosäuren zu zählen ist.

Als „Pseudosäuren“ bezeichnet Hantzsch⁵⁸⁾ „an sich indifferente oder kaum saure Stoffe, welche im Gegensatz zu echten Säuren nicht direkt salzbildend sind, sondern durch Basen unter Atomverschiebung in Salze echter Säuren umgewandelt werden“.

Der Grundbedingung, der ein Körper Folge leisten muß, um als Pseudosäure bezeichnet zu werden, besteht somit in einer bei der Bildung von Salzen stattfindenden intramolekularen Umlagerung. Mit der Annahme der Chinoidverbindung für die Alkalisalze des Phenolphthaleins wird dieser Bedingung Genüge geleistet.

Der Satz, betreffe das „langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomen“, gilt wohl kaum für Phenolphthalein, doch ist dies zur Charakteristik einer Pseudosäure, wie dies z. B. vom Dinithroäthan bekannt ist, nicht unbedingt notwendig⁵⁹⁾. Fraglich ist es auch, ob das Auftreten eines „abnormen Neutralisationsphänomens“ sich mit den Beobachtungen Glasers, betreffend die Hydrolyse der Alkalisalze des Phenolphthaleins in Einklang bringen ließe⁶⁰⁾.

Dagegen dürfte aus dem bereits Bekannten und aus dem weiter unten Angeführten auf eine Steigerung des Dissoziationsgrades mit der Temperatur — ebenfalls ein Charakteristikum der Pseudosäuren (vgl. auch Hantzsch, Berl. Berichte **39**, 2100 [1906]) — geschlossen werden können.⁶¹⁾

Die Übereinstimmung anderer Charakteristika in diesem speziellen Falle läßt sich „a priori“ nicht leicht beurteilen.

Das Studium der Pseudosäuren wurde von Hantzsch und seinen Mitarbeitern bei einer großen Anzahl von Verbindungen verfolgt. Von den vielen diesbezüglichen Veröffentlichungen ist insbesondere die Arbeit von Hantzsch und

A. Barth⁶²⁾ (1902): „Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätskonstante und der Hydrolyse ihrer Salze“, hervorzuheben. Hier findet man eine große Anzahl von Verbindungen, wie Äthylnitrosäure, Chinonmonoxime usw. charakterisiert, aber keine Mitteilung, betreffend das diesbezügliche Verhalten des Phenolphthaleins.

A. Thiel⁶³⁾ (1903) fügt seinem kurzen Referate über obengenannte Arbeit die interessante Anmerkung⁶⁴⁾ hinzu:

„Vermutlich gehört hierher auch das Phenolphthalein, bei dem eine verschiedene Konstitution in reiner und alkalischer Lösung nachgewiesen sein soll;.....“

Man kann auch daraus ersehen, daß bis dahin Hantzsch das Phenolphthalein nicht ausdrücklich als Pseudosäure bezeichnet hatte.

Auch in der von Hantzsch und E. Voegelen⁶⁵⁾ (1902) beschriebenen „Charakteristik von Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol“ wird das Phenolphthalein nicht besprochen.

Erst aus einer im Jahre 1905 erschienenen Arbeit von Hantzsch, betitelt: „Zur Nomenklatur von Verbindungen mit veränderlicher Konstitution“⁶⁶⁾ ist mit Sicherheit zu entnehmen, daß dieser Forscher das Phenolphthalein zu den Pseudosäuren zählt, da sich dort die Angabe findet⁶⁷⁾:

„Die Salze von Phenolphthalein, deren Konstitution neuerdings viel diskutiert wird, derivieren von *aci*-Phenolphthalein.“

Daß das Phenolphthalein in die Reihe der Pseudosäuren gehört, ist aber bisher nur wahrscheinlich gemacht, und nicht direkt bewiesen worden.

Nimmt man nun mit Hantzsch an, daß das Phenolphthalein in der Tat eine Pseudosäure ist, so bildet sich somit beim Hinzufügen von Alkalilauge das Salz des *aci*-Phenolphthaleins, und die Rotfärbung rührt von dem rotfarbigen *aci*-Phenolphthaleinsalz, also von dem Salze der echten Säure her. Dasselbe ist nach Hantzsch sowohl in undissoziierten, als im dissoziierten Zustande rotfarbig.

Wie bereits bemerkt, wird stets angeführt,

⁶²⁾ Berl. Berichte **35**, 210—226; vgl. auch Hantzsch und F. E. Dollfus, daselbst 226. Auch von anderer Seite, wie z. B. von H. L. Fulda, Wiener Monatshefte **20**, 698 (1899), wurde auf dem Gebiete der Pseudosäuren gearbeitet, da Hantzsch sich ausdrücklich das Gebiet nicht vorbehalten hat.

⁶³⁾ Z. anorg. Chem. **34**, 127 (1903).

⁶⁴⁾ Referentenanmerkungen bleiben leider gewöhnlich unberücksichtigt.

⁶⁵⁾ Berl. Berichte **35**, 1001 (1902).

⁶⁶⁾ Berl. Berichte **38**, 998 (1905). Hantzsch stellt hier folgendes Nomenklaturprinzip auf: 1. Wenn der bisher übliche Name sich auf die Pseudosäure bezieht, so wird aus ihm der Name der echten Säure nur durch die Vorsilben „*aci*“, ohne jede sonstige Änderung gebildet, und 2. wenn der bisher übliche Name sich auf die echte Säure bezieht, so wird aus ihm der Name der Pseudosäure nur durch die Vorsilben „*Pseudo*“, ohne jede sonstige Änderung gebildet.

⁶⁷⁾ Berl. Berichte **35**, 1000 (1902).

⁵⁷⁾ Dies bezeichnet Hantzsch als „Ionisationsisomerie“.

⁵⁸⁾ Vgl. auch A. Hantzsch, Zur Charakteristik von schwachen Säuren und von Pseudosäuren, Berl. Berichte **32**, 3066—3088 (1899).

⁵⁹⁾ Berl. Berichte **32**, 599 (1899).

⁶⁰⁾ Vgl. aber auch Hantzsch und Barth, Berl. Berichte **35**, 211 (1902).

⁶¹⁾ Vgl. z. B. F. Goldschmidt, Chem.-Ztg. **28**, 302 (1904). Allgemeines über „Temperaturkoeffizienten“ siehe F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte 1898, 97 und ff. Spezielles insbesondere H. Euler, Z. physikal. Chem. **21**, 257 (1897); G. Carrara und M. Levy, Gaz. chim. ital. **32**, 36 (1902).

daß das Phenolphthalein in sehr geringem Maße dissoziiert ist; man muß daher annehmen, daß auch in der farblosen Lösung des Phenolphthaleins Ionen, wenn auch in sehr geringer Menge, vorhanden sind; und diese Ionen der Pseudosäure sind farblos. Für die Anwesenheit von Ionen spricht ja die Geschwindigkeit, mit welcher die Salzbildung vor sich geht. Mit dieser letzteren Annahme des Vorhandenseins von farblosen Pseudosäureionen ließe sich ferner die von Green und Perkin (1904) (s. o.) ausgesprochene Vermutung der Umwandlung eines primär sich bildenden Laktosalzes in das farbige Chinoidsalz in Einklang bringen⁶⁸).

Für die Chinoidtheorie läßt sich somit — wie ich versuchsweise hier zeigen wollte — unter Zuhilfenahme der Auffassung von Hantzsch eine Erklärung der Wirkung des Phenolphthaleins geben, die sich nur zum Teil⁶⁹) mit der Theorie der elektrolitischen Dissoziation vereinbaren ließe.

Fällt jedoch die Chinoidtheorie, was nach dem oben Gesagten zu erwarten ist, so fällt mit ihr auch die Annahme, daß das Phenolphthalein eine Pseudosäure sei, da ja nach der Laktoidtheorie bei der Bildung von Phenolphthaleinsalzen keine intramolekulare Verschiebung angenommen werden⁷⁰).

⁶⁸) In seiner ersten Arbeit über Pseudosäuren sagte Hantzsch (loc. cit. 582): „Die Wasserstoffverbindung ist im undissoziierten Zustande eine Pseudosäure“, und ich wollte daher, bei Annahme, daß dem Phenolphthalein der Charakter einer Pseudosäure zukommt, zunächst mit Vorbehalt auf die Möglichkeit der Existenz farbloser Ionen des Phenolphthaleins (der Pseudosäure) hinweisen. Nach den neuesten Ansichten von Hantzsch über die Lösungen von Nitrophenolen (Berl. Berichte **39**, 1092 [1906]) erscheint aber dieser Hinweis einigermaßen berechtigt —, vorausgesetzt, daß das Phenolphthalein eine Pseudosäure ist, was wie bereits mehrfach bemerkt, noch sehr fraglich ist.

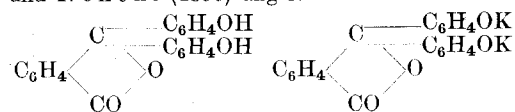
⁶⁹) Streng genommen, sollte eigentlich gesagt werden: „zum geringsten Teil“, da ja nach der Chinoidtheorie der nach der Indikatorentheorie aufgestellten Grundbedingung für einen Indikator, wie bereits oben erwähnt, nicht Rechnung getragen wird. Ferner wird bekanntlich nach der Indikatorentheorie, die Entfärbung des Phenolphthaleins durch Zusatz von Säure auf eine Überführung dieses Indikators in den undissoziierten — in diesem Falle farblosen — Zustand zurückgeführt. Die Chinoid- und Pseudosäuretheorie gestatten auch hier nicht eine Übereinstimmung mit der Indikatorentheorie, denn nach diesen wird durch Säurezusatz das ursprüngliche Laktone, die Pseudosäure, regeneriert. Es darf nicht außer Acht gelassen werden, daß die Ionen des *aci*-Phenolphthaleins ebenfalls rotfarbig sein müssen, und daher eine Überführung aus dem Ionen- in den undissoziierten Molekularzustand die Entfärbung nicht erklären könnte. Geht man von den Ionen der echten Säure (Alkalisalz + HCl) aus, so erfolgt unter intermediärer Bildung der undissoziierten echten Säure Isomerisation zur undissoziierten Pseudosäure.

Mit obigem soll also nur gezeigt werden, und dies sei besonders hervorgehoben, um jedes Mißverständnis zu vermeiden, inwieweit die Chinoidtheorie mit der Ionisation in Zusammenhang gebracht werden könnte.

⁷⁰) Allerdings ist nicht ausgeschlossen, daß irgend eine „neue Annahme“ mit einer „ander-

Die Versuchsergebnisse der neuesten Forschungen über die Konstitution der Phenolphthaleinsalze sprechen wohl für die Annahme einer laktonartigen Struktur dieser Salze, und Herzig und Pollack (1902) haben sogar aus der Struktur dieser Salze, die sie somit als genau festgestellt betrachteten, einen Schluß auf die Konstitution des Phenolphthaleins gezogen.

Unter Zugrundelegung der von Bistrzycki und Nencki (1896) angeführten Formeln:



läßt sich wohl die Wirkung des Phenolphthaleins als Indikator nach der von Ostwald aufgestellten Indikatorentheorie mit der Laktoidtheorie in Einklang bringen⁷¹).

Phenolphthalein ist als sehr schwache Säure in der alkoholischen Lösung nur in äußerst geringem Maße dissoziiert und daher farblos, durch Zusatz von Alkalilauge bildet sich das angeführte Salz; dieses, wie die löslichen Salze, ist in wässriger Lösung bei entsprechender Verdünnung weitgehend dissoziiert. Da bekanntlich das Kaliumion farblos ist, so müßte die Farbe vom Phenolphthaleinion herrühren. Die durch Alkali rotgefärbte Lösung wird nun nach der Neutralisation durch den geringsten Überschuß freier Säure entfärbt, indem sich das farblose undissoziierte Phenolphthaleinmolekül rückbildet.

Nach der Laktoidtheorie erfolgt ja die Salzbildung in regelmäßiger Weise, und daher läßt sie sich am besten mit der Indikatorentheorie in Übereinstimmung bringen.

Die vorliegenden übereinstimmenden Angaben, betreffend das Verhalten der rotgefärbten alkalischen Phenolphthaleinlösung gegen organische Lösungsmittel, bilden wohl den besten Beweis für die Richtigkeit der Indikatorentheorie und lassen sich am ehesten unter Annahme der Laktoidtheorie begründen.

Bereits im Jahre 1889 hatte W. Ostwald⁷²) darauf hingewiesen, daß als eine Folge von der von Arrhenius begründeten Dissoziationstheorie⁷³) sich auch die ergibt, daß die Farbe einer verdünnten Lösung eine additive Eigenschaft der Farben der einzelnen Ionen gattungen sein muß. Um einige scheinbare Widersprüche noch aufzuklären, hat Ostwald im Jahre 1892 eine ausgedehnte experimentelle Untersuchung durchgeführt⁷⁴). Ostwald untersuchte hierbei über 300 Substanzen und kam u. a. zur Aufstel-

artigen intramolekularen“ Verschiebung auftaucht, und das Phenolphthalein nach dieser wieder als Pseudosäure gelten könnte.

⁷¹) Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß auch Herzig und Hans Meyer im Jahre 1895 bemüht waren, eine Erklärung für die Rotfärbung der wässrigen Lösung des Laktosalzes im Sinne der elektrolitischen Dissoziationstheorie zu geben (vgl. auch II. Teil dieser Arbeit).

⁷²) Z. physikal. Chem. **3**, 588, konf. Jahresb. d. Chem. 1889, 258 und 1892, 55.

⁷³) Z. physikal. Chem. **1**, 631 (1887).

⁷⁴) Z. physikal. Chem. **9**, 579 (1896), konf. Jahresb. d. Chem. 1892, 55.

lung des Satzes: „Die Farbe der sämtlichen Salze mit einem farbigen und beliebigen anderen farblosen Ionen wird in verdünnten Lösungen stets dieselbe sein müssen.“

Besonders der Nachweis dieses Satzes war das Ziel der Ostwaldschen Abhandlung, und hierbei wurde auch das Gesetz der Dissoziationsbeeinflussung, dessen Richtigkeit sich stets erwiesen hat, herangezogen.

Viele sogenannte „Farbenreaktionen“ ließen sich nun auf eine Änderung der elektrolytischen Dissoziation, sei es infolge von Verdünnung, sei es infolge fremden Zusatzes, erklären⁷⁵⁾.

Ostwald führte auf derartige Erscheinungen auch die Farbenänderungen der in der Maßanalyse verwandten Indikatoren zurück und stellte die heute allgemein bekannte „Indikatorentheorie“ auf.

Nachdem nun von Ostwald bewiesen worden war, daß Ionen, eben wie andere Stoffe, ganz bestimmte ihnen eigentümliche Farben haben können, veröffentlichte E. Buckingham⁷⁶⁾ (1894), als Ergebnis seiner auf Anregung von Ostwald angestellten Untersuchungen über Fluoreszenzerscheinungen, daß außer der Lichtbrechung, Farbe und Drehung der Polarisationssebene, auch ein viertes optisches Phänomen, nämlich die Fluoreszenz, ebenfalls durch Ionen, allerdings nur durch „gewisse“ Ionen, bedingt werden kann.

Die Anwendung der Indikatorentheorie für den speziellen Fall des Phenolphthaleins wurde bereits oben kurz erörtert. Ausführliches hierüber findet man in der dort angeführten Literatur.

Wie aber bisher sämtliche für und gegen eine Theorie sprechenden Momente hervorgehoben wurden, so darf auch hier nicht verschwiegen werden, daß manche Chemiker mit der Annahme, daß einer Verbindung ohne Konstitutionsänderung, je nachdem dieselbe im Molekular- oder Ionenzustand sich befindet, eine andere Farbe zukommen kann, nicht einverstanden sind.

So suchte G. Magnanini⁷⁷⁾ (1893) in einer Arbeit über die „Hypothese“ der Farbe der Ionen nachzuweisen, daß die „Hypothese“, die Farbe gefärbter Salzlösungen sei wesentlich von der Farbe der in ihnen enthaltenen Ionen abhängig, und es besitze allgemein der dissoziierte Teil eines Elektrolyten eine von der des nicht dissoziierten verschiedene Färbung, den Tatsachen nicht entspricht. „Stark verdünnte, also nur noch Ionen enthaltende Lösungen der Alkaliviolurate zeigen

nämlich den gleichen roten Farbenton, das Violurion müßte also nach der obigen Theorie rot gefärbt sein. Nun ist aber die nicht unbeträchtlich dissoziierte Lösung von Violursäure in reinem Wasser, die doch auch freie Violurionen enthält, nicht gefärbt. Die Violurionen sind also farblos und können daher auch nicht die Färbung der Alkalivioluratlösungen verursachen.“

Julius Wagner⁷⁸⁾ (1893) wandte sich nun mit einer Abhandlung über den gleichen Gegenstand gegen die vorstehenden Ergebnisse Magnaninis. Er fand, daß das Verhalten der Violursäure durchaus der Theorie der gefärbten Ionen entspricht. „Auf keine Weise konnten farblose, sondern immer nur violett gefärbte Lösungen von Violursäure erhalten werden, deren kolorimetrische Untersuchung genau den erwarteten Färbungsgrad ergab“.

Die Wahl der „Violursäure“ als Beispiel „für“ oder „gegen“ die Ostwaldsche Theorie war wohl keine recht glückliche, da ja die Violursäure nach Hantzsch⁷⁹⁾ (1899) in die Reihe der Pseudosäuren gehört⁸⁰⁾.

Einwendungen gegen die „Theorie der Wirkung der Säureindikatoren“ macht ferner M. Carey Lea⁸¹⁾ (1896).

„Wenn ein gefärbter Stoff durch die Verbindung farbloser Ionen gebildet ist, so muß seine Lösung, wenn sie hinreichend verdünnt ist, immer farblos sein“ Diese Folgerung aus der Ionentheorie hat Carey Lea in allen Fällen bestätigt gefunden⁸²⁾. Gegen die von Ostwald aufgestellte Theorie der Indikatoren wendet Carey Lea zunächst ein, daß die durch Alkalien gefärbten Indikatoren bis zur Trockne gebracht und bei 100° völlig von Wasser befreit werden können, ohne die Farbe zu verlieren. Die Färbung bleibt also bestehen unter Bedingungen, die eine Dissoziation unmöglich machen. „Man kann z. B. eine Lösung der Kaliumverbindung des Phenolphthaleins eindampfen und scharf trocknen, ohne daß sich die Farbe irgendwie verändert. Ferner ist bekannt, daß diese Kaliumverbindung des Phenolphthaleins wasserfrei ist. Scharf getrocknete wasserfreie Körper können aber nicht dissoziiert sein, folglich kann die rote Farbe der Kaliumverbindung nicht durch Dissoziation hervorgerufen sein“.

Dem gegenüber äußert sich Ostwald in einem Referate über diese Arbeit⁸³⁾ wie folgt:

„Dazu ist zu sagen, daß die Farbe der trocknen Salze der des Ions zwar häufig ähnlich ist, oft

⁷⁵⁾ Vgl. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. II. Aufl. 1891, 799 und Nernst, Theoretische Chemie 1893, 417.

⁷⁶⁾ Z. physikal. Chem. **14**, 129 (1894). Über die „Farbe der Ionen“ vgl. u. a.: G. Carrara und A. Minozzi, Gaz. chim. ital. **27**, 455 (1898), und H. Decker, (Ein Beispiel nach welchem Chromophoren- und Ionentheorie übereinstimmen) Verhdlg. Naturf.-Ges. **77**, 75 (1905) Meran. Ferner über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution u. a. H. Kaufmann, Ahrens Sammlung **9**, 278—328 (1904), A. v. Baeyer, diese Z. **19**, 1287 (1906).

⁷⁷⁾ Rend. Accad. dei Lincei [5] **2**, 369; konf. Jahresb. d. Chem. 1893, 162.

⁷⁸⁾ Z. physikal. Chem. **12**, 314; konf. Jahresb. d. Chem. 1893, 163.

⁷⁹⁾ Berl. Berichte **32**, 593 (1899). Vgl. auch Hantzsch und Dollfus, daselbst **35**, 230 (1902).

⁸⁰⁾ Siehe ferner Hantzsch Berl. Berichte **38**, 999 (1905) und **39**, 1090 (1906).

⁸¹⁾ Z. anorg. Chem. **12**, 340 spez. 343. (1896).

⁸²⁾ Die dort angeführten Beispiele sind größtenteils falsch gewählt, indem die entstehenden Lösungen ganz andere Ionen enthalten, als Carey Lea voraussetzt. Vgl. Bodlaenders kritisch gehaltenes Referat, Jahresb. d. Chem. 1896, 35, und Ostwalds Referat, Z. physikal. Chem. **21**, 318 (1896).

⁸³⁾ Siehe vorhergehende Fußnote.

aber auch sehr abweichend“, und weist ferner auf die genannte Arbeit von Wagner hin⁸⁴).

Ferner bemerkt Carey Lea, daß wässrige Lösungen der Indikatoren bei sehr großer Verdünnung dieselbe Farbe wie in alkalischer Lösung zeigen müssen. Ostwald bemerkt hierzu, daß dies tatsächlich genau so ist, wie die Theorie es verlangt. Um die erwartete Wirkung zu erzielen, müßte die Verdünnung sehr groß sein⁸⁵).

Nach Hantzsch⁸⁶) (1899) ist eine Farbenveränderung nur durch Annahme einer Konstitutionsänderung (Ionisationsisomerie) zulässig.

In jüngster Zeit widerlegt Hantzsch⁸⁷) (1906) auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen über „Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen“ mit besonderem Nachdruck die seit Aufstellung der Dissoziationstheorie vielfach vertretene Auffassung: „Daß nämlich an sich farblose Stoffe durch bloßen Übergang in den Ionenzustand farbig werden, daß also z. B. Phenolphthalein, Violursäure oder Dinitrophenol, die an sich farblos sind, durch bloße Dissoziation farbige Ionen erzeugen könnten“.

Nach Hantzsch ist die Körperfarbe ganz unabhängig vom Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Ionen, und speziell mit Rücksicht auf die „Indikatoren“ befürwortet Hantzsch die alte rein chemische Theorie der Indikatoren⁸⁸).

Auch P. Friedlaender⁸⁹) (1903), der durch seine eigenen Arbeiten und diejenigen von Herzog und von Richard Meyer nun zu den Anhängern der Laktoidtheorie gezählt werden kann, sagt im Anschluß an ein Referat der Arbeit von R. Meyer und Spengler: „Die Versuche geben mithin in keiner Weise irgend einen Anhalt für die Annahme der Existenz chinoider Phtaleinsalze, andererseits aber auch keine Erklärung für den auffallenden Farbenwechsel derselben in neutraler und saurer Lösung. Will man denselben auf eine Ionisierung derselben in alkalischer Lösung zurückführen, so verschiebt man die Frage nur, da

nicht recht einzusehen ist, warum das ionisierte Phtalein anders gefärbt sein soll als das freie“.

Richard Meyer⁹⁰) (1903) vertritt dagegen den Standpunkt, daß die Laktoidtheorie sich mit der Indikatorentheorie im Sinne Ostwalds vereinbaren läßt, und auch G. v. Georgievics (op. cit. II. Aufl.) führt den Farbumschlag auf Ionisation im Sinne der Theorie von Ostwald zurück.

Eine in neuester Zeit veröffentlichte Auffassung über die Ursache der Farbenveränderung, die der Ansicht von Hantzsch sehr nahe kommt und die sowohl von der laktoiden wie auch von der chinoiden Theorie Gebrauch macht, rührt von J. Stieglitz⁹¹) (1904) her. Nach dieser befinden sich in einer wässrigen Lösung von Phenolphthalein die laktoiden und chinoiden Form im Gleichgewicht mit sehr starkem Überwiegen der ersteren; die vorhandene Spur chinoider Säure ist ionisiert. Durch Zufügung von Alkali werden Wasserstoffionen gebunden, das Gleichgewicht gestört, und es müssen immer mehr chinoiden (dissoziierte) Moleküle entstehen; der Farbumschlag kommt also durch eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der chinoiden Form zustande. McCoy⁹²) und andere Forscher bezeichnen diese Theorie als chromophore Indikatorentheorie, weil ja durch dieselbe die auf dem Massenwirkungsgesetze beruhende Theorie der organischen Indikatoren mit der Theorie der Chromophore in Übereinstimmung gebracht werden soll.

Werden nun auch die Versuchsergebnisse weiterer Forschungen für die Laktoidtheorie sprechen, womit dann die bereits heute sehr fragliche Annahme einer Chinoidstruktur der Alkalisalze des Phenolphthaleins ihre Berechtigung vollständig verliert,

⁸⁸) Betreffs die näheren Begründung muß auf die äußerst lehrreiche Arbeit verwiesen werden, welche, obwohl dies aus ihrem Titel nicht ersichtlich, vieles sich auf Phenolphthalein beziehende enthält.

⁸⁹) Meyers Jahrb. d. Chem. **13**, 450.

⁹⁰) Vgl. seine Arbeit mit Spengler, loc. cit. Ich möchte noch erwähnen, daß Richard Meyer bereits im Jahre 1899, als er noch Anhänger der Chinoidtheorie war, gelegentlich einer Diskussion der Phtalophenonformel von Hans Meyer (vgl. Richard Meyer Meyers Jahrb. d. Chem. **9**, 404) die Bemerkung machte: „Die Frage nach der Natur der alkalischen Phtaleinlösung muß wohl noch als eine offene betrachtet werden. Jedenfalls wird man annehmen dürfen, daß nach Ostwalds Theorie der Indikatoren das Phtalein in der alkalischen Lösung ionisiert, im freien Zustande aber nicht ionisiert ist“. R. Meyer führt auch dort eigene Versuche betreffend das Verhalten der alkalischen Phenolphthaleinlösung gegen Alkohol und Wasser an und bezeichnet auch die Ergebnisse seiner Versuche als eine Bestätigung der Theorie von Ostwald.

⁹¹) J. Amer. Chem. Soc. **23**, 1112 (1903); Chem. Centralbl. 1904, I, 211; vgl. auch diesbezüglich Hantzsch (Berl. Berichte **39**, 1090 (1906) und den dort gemachten Prioritätsanspruch; vgl. ferner P. Rohland, Chem.-Ztg. **29**, 599 (1905), dessen geübte Kritik über die Arbeit von Stieglitz Hantzsch (loc. cit.) bemängelt.

⁹²) Amer. Chem. J. **31**, 503 (1904); Chem. Centralbl. 1904, II, 149.

⁸⁴) Hierzu muß bemerkt werden, daß im Falle des Phenolphthaleins die Farblosigkeit des Alkalisalzes in Lösung, falls dasselbe sich im Molekularzustande befindet, wohl durch das Verhalten gegen organische Lösungsmittel bewiesen wird. Die Rotfärbung des trockenen Alkalisalzes bedarf allerdings noch einer Aufklärung; ein hieraus zu ziehender Schluß auf die Unrichtigkeit der Indikatorentheorie wäre wohl, bei dem sonstigen zahlreichen Tatsachenmaterial, welches für die Indikatorentheorie spricht, verfrüht! (Vgl. auch im II. Tl. das Verhalten gegen konz. Alkaliläugen.)

⁸⁵) Ich möchte hier noch anführen, daß nach McCoy, (Amer. Chem. J. **31**, 503 (1904), Chem. Centralbl. 1904, II, 149), die maximale Löslichkeit des Phenolphthaleins in Wasser ca. $\frac{1}{10000}$ -n. ist. In der gewöhnlichen alkoholischen Indikatorlösung wirkt der Alkohol der Dissoziation entgegen. Vgl. ferner die Mitteilungen von F. W. Küster, Z. f. Elektrochem. **6**, 37 (1899) (gelegentlich der Diskussion des Vortrages von G. Bredig: „Über amphotere Elektrolyte und innere Salze“ auf der VI. Hauptversammlung der deutschen Elektrochem.-Ges. Mai 1899).

⁸⁶) Berl. Berichte **32**, 582 (1899).

⁸⁷) Berl. Berichte **39**, 1084 spez. 1090 und 1091 (1906). Vgl. ferner daselbst S. 3086.

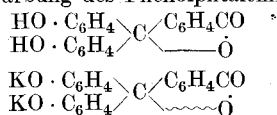
so wird sich dann auch die Richtigkeit der Indikatoretheorie mitergeben.

Ich war bemüht, im vorhergehenden auch die Gegner der Ostwaldschen Indikatorentheorie — selbstverständlich mit Ausnahme der sogen. Gefühlsgegner — zu Worte kommen zu lassen, und es zeigte sich hierbei, daß auch der Indikatoretheorie noch einiges im Wege steht und daß sie noch nicht allgemein anerkannt wird.

Dem von Richard Meyer und O. Spengler (1903) aus dem übereinstimmenden Verhalten des Hydrochinonphthaleins und Phenolphthaleins, trotz aller gegenteiliger Behauptungen gezogenen Schluß, daß letzteres in den gefärbten Alkalisalzen keine chinoide Gruppe enthält, wird auch von A. v. Baeyer, wie bereits oben bemerkt, beigestimmt.

Für die Erklärung der Färbung führt v. Baeyer (Berl. Berichte **38**, 573 [1905]) vom Standpunkt der Theorie der Carboniumisomerie folgendes an:

„Die esterartigen Verbindungen des Triphenylmethyls werden zu Salzen, wenn der negative Teil stärker gemacht wird. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß derselbe Effekt durch das stärker Positivwerden des positiven Teiles erzielt wird. Dies findet statt, wenn der Hydroxylwasserstoff des Phenolphthaleins durch Kalium ersetzt wird, indem die esterartige Laktongruppe in ein betaïnartiges inneres Salz übergeht“. Die so entstandene Carboniumvalenz ist nach A. v. Baeyer der Grund der Färbung des Phenolphthaleinkaliums:



Wir haben also auch nach A. v. Baeyer zu unterscheiden, das farblose, nicht ionisierbare Lakton und das gefärbte ionisierte Salz. Zur Unterscheidung dieser beiden Zustände bezeichnet v. Baeyer die ionisierbare Valenz durch einen Zickzackstrich und nennt sie Carboniumvalenz⁹³).

Die Aufklärung sämtlicher noch in Frage kom-

menden Momente bleibt wohl einer ausführlichen, insbesondere physikalisch-chemischen Studie vorbehalten. (Schluß folgt.)

Schlußwort in Sachen Schwefelbestimmung im Pyrit.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. den 15./1. 1907.)

Die Mitteilung der Herren D e n n s t e d t und H a ß l e r in Heft 3, S. 108, widerlegt bei irgend genauem Zusehen auch nicht einen einzigen der Punkte meines Aufsatzes in dieser Z. **19**, 1854 (1906). Sie vermengt aber in unzulässiger Weise die früheren und späteren Stadien dieser Angelegenheit, wodurch natürlich ein ganz falsches Bild herauskommt. So z. B. ziehen sie eine Stelle aus dem Berichte der Internationalen Analysenkommission heran, in der gesagt wird, daß die Ursache der ganz vereinzelter größeren Abweichungen unter den Resultaten der zwei Chemiker in verschiedenen Ländern „bisher nicht klar gestellt werden konnte“. Sie verschweigen aber, daß sich diese „ganz vereinzelter“ Abweichungen unter den Resultaten jener zwei Chemiker vor Bekanntwerden der letzten Arbeiten von H i n t z und W e b e r einerseits, von L u n g e und S t i e r l i n andererseits ergeben hatten, wobei das „basische Ferrisulfat“ vollständig auszuscheiden ist, wie ich immer und immer wieder nachgewiesen habe. Jene Stelle hat also heute gar keine Geltung mehr.

Es bleibt feststehend, daß nach der Gestalt, welche die unter dem Namen der L u n g e s c h e n bekannte Methode zur Schwefelbestimmung im Pyrit durch H i n t z und W e b e r erhalten hat, die größten Unterschiede zweier Bestimmungen von seiten geübter Chemiker nicht 0,2% überschreiten, also die Unsicherheit des Mittels nur $\pm 0,1\%$ beträgt. Ich glaube, daß diese Sache wirklich nunmehr in genügender Breite erörtert worden ist, und daß der aufmerksame Leser alle Materialien besitzt, um sich ein Urteil darüber zu verschaffen; also „Schluß“.

Vortrag von A. v. Baeyer, diese Z. S. 1287, wurde bereits hingewiesen. — Siehe ferner Julius Schmidt: Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes und Kohlenstoffes. Berlin 1904. S. 96, wie auch die Jahresberichte von E. Wedekind in dieser Zeitschrift und insbesondere die diesbezügliche Ansicht von Hantzsch, Berl. Berichte **39**, 2483 u. ff. (1906). Hinsichtlich des oben besprochenen Spezialfalles siehe Richard Meyer und O. Spengler, Berl. Berichte **38**, 1318 (1905), und A. G. Green und P. E. King, daselbst **39**, 2365 (1906).

Referate.

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

W. Lang. Erzeugung organischer Verbindungen durch Oxydation. (U. S. Pat. Nr. 808 095. Vom 26./12. 1905.)

Bei dem Verfahren, welches hauptsächlich für die

Erzeugung von Aldehyden, Ketonen und Chinonen bestimmt ist, werden organische Verbindungen mittels Manganoxysalz (von der allgemeinen Formel Mn_2R_3) oxydiert, wobei die Salze zu Manganoxydulsalzen reduziert werden. Letztere werden durch Elektrolyse wieder oxydiert. Da, heißt es in der Patentschrift, Manganoxysalze an der Kathode