

Ausbeute an Ameisensäurem Kalium wieder sinkt, wie das die nachstehenden Zahlen deutlich beweisen. Es wurden erhalten bei 24-stdg. Erhitzen: bei 350°: 7.1, bei 300°: 7.0, bei 250°: 6.6, bei 200°: 16.0 % an Ameisensäurem Kalium.

Das Stocken der Reaktion erklärt sich dadurch, daß sich das Formiat bei einer Temperatur, die höher als 200° ist, zersetzt; die Zersetzung kann teilweise auch solche Produkte liefern, welche bei dem Abkühlen keine Ameisensäure mehr bilden können.

Die Versuche werden fortgesetzt, und ihre Resultate, sowie die theoretischen Betrachtungen werden den Gegenstand einer der nächsten Mitteilungen darstellen.

253. A. Thiel und A. Daßler: Über den Zustand von Methylorange und Methylrot im Umschlagsintervall.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. Mai 1923.)

Hinsichtlich des Zustandes von Ampholyten (Amino-säuren usw.) in wäßrigen Lösungen hat N. Bjerrum kürzlich¹⁾ eine neue, sehr interessante und aussichtsvolle Auffassung entwickelt. Er stellt dabei die Prüfung seiner Theorie mit Hilfe der Farbeigenschaften amphoterer Indikatoren aus der Gruppe der Azofarbstoffe in Aussicht. Wir sind mit ähnlichen Versuchen seit etwa einem Jahre beschäftigt und teilen im Folgenden die Ergebnisse unserer Messungen an den beiden wichtigsten Indikatoren dieser Art, dem Helianthin (Methylorange-Säure) und dem Methylrot, in kurzen Auszüge mit, soweit sie allgemeineres Interesse beanspruchen.

Das von Bjerrum wieder aufgerollte alte Problem des Zustandes der Ampholyte in Lösung und der besonderen Rolle, die dabei Zwitter-Ion und inneres Salz spielen, ist auch von struktureller Bedeutung, weil dabei die Beziehungen zwischen elektrischen Kräften und chemischen Valenzkräften eine Rolle spielen und die Frage nach dem räumlichen Ausdruck der chemischen Bindung im Gegensatz zur bloßen elektrischen Absättigung von Valenzstellen akut wird. Bjerrum mißt den Bredig-Küsterschen »Zwitter-Ionen«, Gebilden etwa von der Form $\text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{COO}^-$ oder $\text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{SO}_3^-$ usw., im Gegensatz zu den in letzter Zeit namentlich von L. Michaelis sehr entschieden vertretenen Ansichten wieder erhöhte Bedeutung bei. Neben dem Zwitter-Ion soll nur noch der »freie« Ampholyt ($\text{NH}_2 - \text{R} - \text{COOH}$ usw.) Anteil an der elektrisch neutralen Form des Ampholyten haben, nicht aber ein »inneres Salz« im eigentlichen chemischen Sinne (wie $\text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{COO}^-$).

Auch wir kommen zu dem Ergebnis, daß Zwitter-Ionen an den in Rede stehenden Gleichgewichten wesentlich beteiligt sind, haben aber andererseits Beobachtungen gemacht, die sich in dem Sinne deuten lassen, daß in bestimmten Fällen auch innere Salze gebildet werden können. Unser Verfahren zur Ermittlung des Zustandes der genannten Stoffe in ihren Lösungen ist das folgende: Durch Löslichkeitsbestimmungen, ausgeführt an Helianthin und an Methylrot in Lösungen, deren Säurestufe (p_H) systematisch variiert wurde, bestimmten wir den »isoelektrischen Punkt« im Sinne der von L. Michaelis²⁾ gegebenen Definition.

¹⁾ Ph. Ch. 104, 147 [1923].

²⁾ Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, 2. Aufl., S. 56. Berlin 1922, Springer.

Aus der in diesem Punkte gefundenen Löslichkeit, die wesentlich für elektrisch neutralen Ampholyten gilt, und der Löslichkeit in stärker sauren Lösungen kann man die Affinitätskonstanten der basischen wie auch der sauren Funktion einzeln berechnen, wie hier nicht ausführlich dargelegt werden kann³⁾. Die so ermittelten »rohen« Konstanten gestatten die Berechnung derjenigen Menge von Kation und Anion des Ampholyten, die im isoelektrischen Punkte neben der Neutralform noch vorhanden ist, und damit die Ermittlung der »korrigierten« Konstanten (k_a und k_b)⁴⁾, liefern weiterhin aber auch die konstante Gleichgewichtskonzentration der elektrisch neutralen Form, die in allen Lösungen vorhanden sein muß, in denen der feste Ampholyt Bodenkörper ist.

Beim Helianthin liegt der isoelektrische Punkt bei der Säurestufe 1.7 ($[H^+] = 10^{-1.7} m$); beiderseits davon, etwa zwischen den Säurestufen 1.0 und 2.5, steigt die Löslichkeit zunächst kaum merklich an. In 0.01-n. Salzsäure (Stufe 2.02) löst sich Helianthin bei 25° bis zur Konzentration von $2.97 \cdot 10^{-5} m$; die Löslichkeit steigt auf $3.52 \cdot 10^{-5} m$ durch die Gegenwart von Natriumchlorid in einer Konzentration von 0.1-n⁵⁾. Dieser Salzeinfluß ist bei der Auswertung der Löslichkeiten in beliebigen Säurestufen zu berücksichtigen. Alle Löslichkeiten wurden auf optischem Wege (mit dem König-Martensschen Spektralphotometer) ausgeführt. Im isoelektrischen Punkte erweist sich das Helianthin als zu 95% in elektrisch neutralem Zustande vorhanden. Seine Affinitätskonstanten ergaben sich zu $k_a = 10^{-3.37} = 4.3 \cdot 10^{-4}$ und $k_b = 10^{-12.9} = 1.25 \cdot 10^{-14}$ (bei 25°).

Mit Rücksicht auf die Kleinheit der Basenkonstante darf man annehmen, daß in schwach sauren Lösungen das Kation des Indicators noch keine Rolle spielt, daß vielmehr neben dem Anion praktisch nur die elektrisch neutrale Form vorkommt. Bei Stufe 3.37 muß demnach der Indicator je zur Hälfte aus Anion und Neutralform bestehen. Nun zeigte aber die optische Messung, daß auch die Umschlagsmitte (je 50% gelbe und rote Form) gerade bei derselben Säurestufe liegt. Damit ist bewiesen, daß die Neutralform rein rot ist, während dem Anion bekanntlich gelbe Form zukommt. Für die Neutralform ist also lediglich chinoide Struktur anzunehmen, d. h. sie kann nur Zwitter-Ion (daneben allenfalls noch inneres Salz), nicht aber freien Ampholyten enthalten, da letzterer azoide Struktur und somit gelbe Farbe besitzen müßte.

Bei stärkerem Ansäuern bildet sich nun weiterhin auch das Indicator-Kation in größerem Umfange. Es findet eine Zunahme der Rotfärbung statt, indem sich das Gleichgewicht auf Kosten des azoiden Anions verschiebt; die Neutralform geht dabei durch Anlagerung von Wasserstoff-Ion allmählich immer vollständiger in das Kation über. Diese Verfärbung beruht aber, wie das Aussehen der Absorptionskurven zeigt, lediglich auf einer Vermehrung des schon vorher vorhanden gewesenen roten Farbstoffs, nicht jedoch auf dem Auftreten einer neuen Art von Farbstoff. Demnach besitzt das Kation dieselbe Struktur wie die Neutralform. Dieser Befund spricht gegen die Beteiligung eines inneren Salzes an der Gesamt-

³⁾ siehe Michaelis, l. c., S. 58 u. f.

⁴⁾ Diese Konstanten haben dieselbe Bedeutung, in der auch Bjerrum die mit diesen Buchstaben bezeichneten Größen gebraucht.

⁵⁾ Unsere Löslichkeitswerte weichen merklich von denjenigen ab, die Bjerrum mitteilt. Wir geben Mittelwerte aus einer Reihe unter sich gut übereinstimmender Messungsergebnisse.

menge der Neutralform; denn eine Ringstruktur wäre kaum ohne jeglichen Einfluß auf die Lage des Absorptionsbandes⁶⁾.

Eine gesättigte rein wäßrige Lösung von Helianthin erwies sich durch die optische Analyse als zu 80% gelb und zu 20% rot gefärbt. Die Löslichkeit wurde zu $1,38 \cdot 10^{-4} m$ bestimmt (25°). Es ist somit die Konzentration des Anions $[A'] = 0,80 \cdot 1,38 \cdot 10^{-4} = 10,3 \cdot 10^{-6} m$, die der Neutralform $[N] = 0,20 \cdot 1,38 \cdot 10^{-4} = 10,4 \cdot 10^{-6} m$. Hieraus berechnet sich die Säurestufe dieser Lösung auf Grund der Beziehung $[H'] = [A'] = 10,3 \cdot 10^{-6} n$ zu 3,96 und die Säurekonstante des Helianthins zu $k_a = \frac{[H'] \cdot [A']}{[N]} = 10^{-3,36}$ in bester Übereinstimmung mit dem oben mitgeteilten, aus den Löslichkeitsbestimmungen abgeleiteten Werte.

Die Säurestufe der rein wäßrigen, gesättigten Helianthin-Lösung wurde ferner noch geprüft durch Zusatz einer kleinen Menge ($2,14 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l}$) eines nach seinem spektralen und acidimetrischen Verhalten geeigneten anderen Indicators, nämlich des Tetrabrom-phenolsulfon-phthaleins⁷⁾, und spektralphotometrische Auswertung seiner Färbung. So wurde die Säurestufe zu rund 4,0 gefunden, also praktisch identisch mit dem aus dem Zustande des Helianthins berechneten Werte (3,96).

Wesentlich andersartig ist das Verhalten des Methylrots. Dieser Indicator zeigt zwar beim Ansäuern ebenfalls einen Umschlag von gelb nach rot, außerdem aber in stark sauren Lösungen noch einen zweiten Umschlag von kräftigem Rot nach einem blaßroten, deutlich abweichenden Farbton⁸⁾. Letztere Erscheinung ist bisher unerklärt geblieben. Die spektralphotometrische Untersuchung zeigte nun, daß der zweite Umschlag auf einer Parallelverschiebung der Absorptionskurve um etwa 10μ ins Gebiet der längeren Wellen hinein beruht, also einem bathochromen Effekt entspricht.

Ein gesetzmäßiger, quantitativer Zusammenhang zwischen Umschlagsgrad und Säurestufe läßt sich im Falle des Methylrots mit Hilfe der Konstanten k_a und k_b nur dann auffinden, wenn man als rote Form die im Gebiete der kürzeren Wellen absorbierende, intensiver rot erscheinende Form annimmt, die auch hier wesentlich aus dem elektrisch neutralen Anteil (Zwitter-Ion + innerem Salz) bestehen wird. Dann aber ist die Übereinstimmung vollkommen, wie folgende Zahlen zeigen.

Der isoelektrische Punkt wurde bei der Säurestufe 3,7 gefunden; die Löslichkeit beträgt hier (bei 20°) etwa $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l}$. Die Affinitätskonstanten ergeben sich (bei 20°) zu $k_a = 10^{-4,9} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ und $k_b = 10^{-11,60} = 2,5 \cdot 10^{-12}$. Daraus berechnet sich für die Umschlagsmitte die Säurestufe 4,92, während sie für den Umschlag von gelb nach intensiv rot bei genau 4,9 gefunden wurde.

Dieses Ergebnis bedeutet, daß auch beim Methylrot die Neutralform ausschließlich in der roten Modifikation vorhanden ist. Die Erwartung Bjerrums, daß beim Methylrot auch der azoide (und daher gelbe) freie Ampholyt an der Bildung der Neutralform beteiligt sei, trifft also nicht zu.

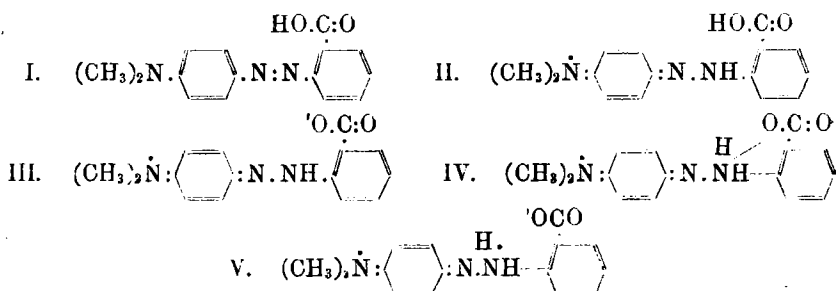
Der zweite Umschlag des Methylrots läßt sich nur zu annähernder Bestimmung der Mengenteile von stark und schwach roter Form benutzen. Immerhin zeigte sich folgendes. Die Umschlagsmitte liegt bei der Stufe 2,3. Wenn der Umschlag durch die Umwandlung der Neutral-

⁶⁾ vgl. H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, S. 38, 44. Leipzig 1911, Hirzel.

⁷⁾ H. A. Lubs und W. M. Clark, Journ. Washingt. Acad. sc. 5, 610 [1915]; 4, 481 [1916].

⁸⁾ Bereits von H. T. Tizard beobachtet, vergl. Soc. 97, 2477 [1910].

form in das Kation bewirkt würde, müßte die Umschlagsmitte bei einer Basenkonstante von $10^{-11.60}$ auf die Stufe 2.5 fallen. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man nur irgend erwarten kann. Man darf daraus schließen, daß die Neutralform zu einem wesentlichen, vielleicht zum größten Teile eine Konstitution besitzt, die von derjenigen des Kations etwas abweicht. Die Neutralform gehört zwar ebenfalls dem chinoiden Typ an, zeigt aber doch ihre Besonderheiten. Es liegt außerordentlich nahe, dafür die Wirkung eines Ringschlusses bei der Bildung eines inneren Salzes verantwortlich zu machen. Sie könnte sich in der beobachteten Verschiebung des Absorptionsbandes nach kürzeren Wellen zu (vom Absorptionsspektrum des Kations aus beurteilt) äußern. Diese Annahme wird gestützt durch die Strukturformel des Methylrots. Diese wird für den azoiden freien Ampholyten, das chinoiden Kation und das ebenfalls chinoiden Zwitter-Ion der Reihe nach durch die Formelbilder I, II und III dargestellt (die Chinoidformel nach A. Hantzsch):



Es darf als sehr wahrscheinlich gelten, daß, wenn es überhaupt zu einer chemischen Bindung zwischen der Valenzstelle der sauren und derjenigen der basischen Funktion kommt, dies bei einem *o*-ständigen Säurerest leichter stattfinden wird, als bei einem *p*-ständigen, daß also Methylrot zur Bildung eines inneren Salzes durch Ringschluß in höherem Grade befähigt sein wird, als das Helianthin mit seiner *p*-ständigen Sulfogruppe.

Es war uns bisher nicht möglich, die Richtigkeit dieser Annahme durch Untersuchungen an anderen geeigneten Derivaten, etwa dem *p*-Isomeren des Methylrots und dem *o*-Isomeren des Helianthins, zu prüfen, weil im ersteren Falle die außerordentliche Schwerlöslichkeit des Indicators hinderlich ist und uns der letztgenannte Stoff noch nicht zugänglich war. Systematische Versuche in dieser Richtung sind in Aussicht genommen. Sollte sich eine allgemeine Gesetzmäßigkeit in diesem Sinne ergeben, so wäre noch zu erwägen, ob der Ringschluß statt von einem Benzolkern zum andern nicht vielleicht zwischen näheren Valenzstellen vollzogen wird. Es wäre denkbar, daß durch eine Wanderung der basogenen Valenzstelle derartige ermöglicht wird.

Eine andere mögliche Auffassung ist folgende: Die basogene Valenzstelle behält bei ringförmiger wie bei offener Struktur ihren Platz bei. Der Ringschluß vollzieht sich nicht durch räumliche Vereinigung der Haftstellen der Ionenladungen, sondern durch Wanderung eines Wasserstoffatoms, und zwar auf der acidogenen Seite des Kations, im Sinne der Formulierung II \rightarrow IV. Danach würde also umgekehrt gerade das Zwitterion die offene und das Kation die ringförmige Struktur besitzen. Für die Annahme eines inneren Salzes bliebe dann auch beim Methylrot kein Raum. Zwischen den Formen II und IV würde vermutlich ein Gleichgewicht herrschen, das nach dem optischen Befunde weitgehend nach IV zu verschoben sein müßte.

Grundsätzlich darf man wohl statt der Ringformel IV mit gleichem Rechte die Formel V annehmen, die eine neue Art von Zwitter-Ion, nämlich ein elektrisch nicht neutrales Zwitter-Ion, darstellt. Bei der relativ großen Annäherung einer acidogenen an eine basogene Valenzstelle könnte die elektrostatische Valenzbeanspruchung optisch etwa denselben Effekt hervorrufen wie chemischer Ringschluß.

Die vorstehend skizzierte Auffassung besitzt noch den Vorzug, daß die spektrale Verschiebung des Absorptionsbandes in dem Sinne erfolgen würde, wie das der Regel nach bei heterogenen Ringschlüssen beobachtet wird, während die an erster Stelle gegebene Erklärung eine Verschiebung im entgegengesetzten Sinne verlangt. Eine Entscheidung zwischen der ersten und der zweiten Auffassung kann durch die Messung des Einflusses von Salzen auf die Löslichkeit des Methylrots herbeigeführt werden. Derartige Versuche, die bisher noch fehlten, sind in Angriff genommen.

Nachschrift bei der Korrektur.

Die vorstehend angekündigten Prüfungen sind inzwischen in Gemeinschaft mit Hrn. F. Wülfken angestellt worden, und zwar mit folgendem Ergebnis:

1. Die Löslichkeit des Methylrots wird fast genau in demselben Maße durch Neutralsalz beeinflusst wie die des Helianthins. Auch beim Methylrot kommt es also nicht in merklichem Umfange zur Bildung eines inneren Salzes, d. h. die Neutralform besteht auch hier praktisch ausschließlich aus dem Zwitter-Ion.
2. Das *p*-Isomere des Methylrots zeigt keine Parallelverschiebung der Absorptionskurve in stark sauren Lösungen.
3. Auch das *o*-Isomere des Helianthins weist keine solche Parallelverschiebung auf.

Mit Rücksicht auf 1. kann ein Ringschluß nur beim Kation, nicht aber bei der Neutralform des Methylrots in Frage kommen. Beobachtung 2. liegt ganz im Sinne dieser Auffassung, 3. widerspricht ihr zum mindesten nicht, wenn man annimmt, daß der Ringschluß mit der Wanderung des Säure-Wasserstoffs im Kation zusammenhängt (Reaktion II \rightarrow IV); denn es ist wahrscheinlich, daß in mäßig stark sauren Lösungen sich wohl die undissoziierte Carboxylgruppe vorfinden wird, kaum aber die Dissoziation der starken Sulfonsäure (siehe Bjerrum, l. c.) in H^+ und $R.SO_3'$ merklich unterdrückt werden kann. Die Formel V würde danach zur Erklärung der Parallelverschiebung nicht in Betracht kommen.