

#### 40. Über die Alkalinität starker Lösungen der Alkalihydroxyde

von G. Schwarzenbach und R. Sulzberger.

(1. II. 44.)

Im  $p_H$ -Wert besitzen wir für verdünnte wässrige Lösungen ein geeignetes Mass für die Alkalinität bzw. Acidität. Es soll zunächst untersucht werden, weshalb dort der  $p_H$ -Wert diese Eigenschaft erfüllt, um dann ein geeignetes Mass der Alkalinität-Acidität für beliebige Lösungen und Flüssigkeiten zu suchen. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dass auch für konzentrierte und nichtwässrige Lösungen die Eigenschaft „sauer-alkalisch“ von grosser Bedeutung ist, weil eine Reihe wichtiger Erscheinungen von ihr abhängt, wie etwa die Löslichkeit, die Farbe (Indikatoren), die Stärke gelöster Oxydations- und Reduktionsmittel, die Geschwindigkeit vieler Reaktionen (Säure-Base-Katalyse) und die Potentiale an Grenzflächen.

Die Alkalinität-Acidität ist eine Lösungsmittleigenschaft, die uns über die Tendenz der Flüssigkeit unterrichtet, von einem mit ihr in Berührung gebrachten Stoff Protonen wegzuholen oder solche ihm aufzudrücken. Die Intensität dieser Tendenz wird deshalb in Beziehung gebracht werden müssen mit dem Konzentrationsverhältnis  $[HS]/[S]$ , wobei HS und S zwei in Lösung befindliche Partikel bedeuten, die sich um ein Proton voneinander unterscheiden, also ein Säure-Base-Paar im Sinne von *Brönsted* (Beispiele:  $HCl-Cl'$ ,  $NH_4^+-NH_3$ ,  $H_2PO_4'-HPO_4''$ ). Zunehmende Acidität vergrössert und zunehmende Alkalinität verkleinert das betreffende Neutralisationsverhältnis. Aus diesem Grunde sind die Acidität und die Alkalinität stets miteinander verknüpft.

In der Tat steht der  $p_H$ -Wert mit dem Neutralisationsverhältnis in einfacher Beziehung, indem in wässrigen Lösungen sehr grosser Verdünnung die folgende Gleichung gilt:

$$(p_H)_1 - (p_H)_2 = (\lg [S]/[HS])_1 - (\lg [S]/[HS])_2 \quad (1)$$

Dieser Beziehung verdankt der  $p_H$ -Wert seine grosse Bedeutung. Dass zugleich der  $p_H$ -Wert in sehr verdünnten Lösungen mit dem negativen Log. der Oxoniumionenkonzentration übereinstimmt, ist mehr von historischem als von praktischem Interesse und übrigens eine einfache Anwendung der Gleichung (1) auf das Paar  $H_3O^+-H_2O$ , denn wenn die Konzentration  $[H_2O]$  konstant ist, bekommen wir:

$$(p_H)_1 - (p_H)_2 = (\lg [H_3O^+])_2 - (\lg [H_3O^+])_1 \quad (2)$$

Die Gleichung (2) dient zudem zur Festlegung des willkürlichen Nullpunktes der  $p_H$ -Skala<sup>1)</sup>. Wenn wir sagen willkürlich, so denken wir vom  $p_H$ -Wert als vom Mass der Aciditäts-Alkalinität, denn wir können prinzipiell nur Differenzen dieser Eigenschaft messen.

#### Die Erweiterung des $p_H$ -Begriffes.

Für das Mass der Eigenschaft „sauer-alkalisch“ in beliebigen Flüssigkeiten muss ein Name gefunden werden. *Hammett*<sup>2)</sup> nennt dieses Mass bei den konzentrierten Lösungen starker Säuren „Acidity-function“. Aber die Worte Aciditäts- und Alkalitätsfunktion sind deshalb ungeeignete Ausdrücke, weil man die Acidität und Alkalinität prinzipiell nicht voneinander trennen kann. Wir ziehen es deshalb vor, auch für andere als verdünnt wässrige Lösungen vom  $p_H$ -Wert zu reden. Das ist gerechtfertigt, weil das  $p_H$  gefühlsmässig bereits zum Mass der Acidität-Alkalinität geworden ist. Weiter ist der  $p_H$ -Wert, abgesehen von sehr verdünnten Lösungen, eine konventionelle Messgrösse, ohne exakt angebbare thermodynamische Bedeutung. Nur im Gültigkeitsbereich des Grenzesetzes von *Debye-Hückel*, bis maximal zu einer Konzentration von etwa 0,01-n., darf man den  $p_H$ -Wert als identisch mit dem negativen Log. der Wasserstoffionenaktivität betrachten. In allen konzentrierteren Lösungen verliert er diese Bedeutung und wird zur rein konventionellen Messgrösse<sup>3)</sup>.

Wir erweitern nun die Bedeutung des Begriffes  $p_H$  noch mehr, indem er das Mass der Eigenschaft „sauer-alkalisch“ für beliebig zusammengesetzte Flüssigkeiten werden soll. Diese Erweiterung darf als folgerichtig bezeichnet werden im Hinblick auf die bisherige Entwicklung des Begriffes. Es muss aber betont werden, dass dann der  $p_H$ -Wert für konzentrierte oder sogar nichtwässrige Lösungen auch nicht mehr angenähert mit der Wasserstoffionenaktivität ( $H_3O^+$ ) übereinstimmt. Man könnte daran denken, ihn nun in Beziehung zu setzen mit der Protonenaktivität<sup>4)</sup>. Aber das wäre ein Spiel mit Worten, denn die Protonenaktivität ist eine rein gedankliche Grösse, die einer Messung nie zugänglich sein wird.

Zur Definition des  $p_H$ -Wertes als Mass der Acidität-Alkalinität für beliebig zusammengesetzte Flüssigkeiten, erheben wir die Gleichung (1) zur Definitionsgleichung:

$$(p_H)_1 - (p_H)_2 = (\lg [S]/[HS])_1 - (\lg [S]/[HS])_2 \quad (1a)$$

<sup>1)</sup> Konventionsgemäss beträgt der  $p_H$ -Wert einer Lösung, welche 0,01 Mole HCl und 0,09 Grammäquivalente  $\{KCl\}$  im Liter enthält:  $p_H = 2,038$ . Das ist der sog. *Sørensen*-Standard, auf welchen die  $p_H$ -Messungen gewöhnlich basiert werden.

<sup>2)</sup> *P. L. Hammett* und *A. J. Deyrup*, *Am. Soc.* **54**, 2721 (1932); **56**, 830 (1934); *Chem. Rev.* **16**, 67 (1935).

<sup>3)</sup> *G. Kortüm*, *Z. El. Ch.* **48**, 145 (1942); *F. Müller* und *H. Reuther*, *Z. El. Ch.* **48**, 288 (1942).

<sup>4)</sup> *J. N. Brønsted*, *Chem. Rev.* **5**, 231 (1928).

Die  $p_H$ -Differenz zweier Flüssigkeiten 1 und 2 ist darnach stets, ganz unabhängig davon wie die Flüssigkeiten zusammengesetzt sind, dadurch messbar, dass man mit Hilfe irgendeines Säure-Base-Paares (etwa eines Indikators) in den beiden Flüssigkeiten das Neutralisationsverhältnis bestimmt. Man beachte, dass diese Bestimmung, etwa durch optische Messungen, prinzipiell immer möglich ist, da die Konzentrationen und nicht die Aktivitäten der Partikeln in die Definitionsgleichung eingehen.

### Individuelle $p_H$ -Werte.

Der nach 1a definierte  $p_H$ -Unterschied hat den Vorteil, eine zugängliche Messgrösse zu sein (im Gegensatz etwa zur Grösse der Oxoniumionenaktivität oder Protonenaktivität), er hat aber den Nachteil, dass er eine Grösse ist, welche einzig und allein für den Indikator von Bedeutung ist, mit welchem die Messung vorgenommen wird. Führen wir die Bestimmung mit verschiedenen Indikatoren aus, so wird nämlich ihre Aussage bezüglich des  $p_H$ -Unterschiedes eine verschiedene sein. Es rührt dies davon her, dass die Neutralisationsverhältnisse nicht nur vom Unterschied der Lösungen 1 und 2 in der Acidität oder Alkalinität abhängen, sondern noch vom Unterschied anderer ihrer Eigenschaften, nämlich solchen, welche die Aktivitätskoeffizienten der beiden Partikel S und HS beeinflussen. Es ist prinzipiell unmöglich, diese verschiedenen Einflüsse voneinander abzutrennen. Sie treten uns stets als Gesamteinfluss der betreffenden Flüssigkeit auf das Neutralisationsverhältnis entgegen. Es erscheint uns auch nicht sinnvoll, eine derartige Abtrennung zu versuchen, da stets der Gesamteinfluss der Flüssigkeit auf das Neutralisationsverhältnis praktisch wichtig ist.

Demnach muss der nach 1a bestimmte  $p_H$ -Wert mit der Substanz bezeichnet werden, für welche er gilt. Wir schreiben deshalb  $p_{Hs}$ , wobei mit dem Index s die basische Partikel des Paares HS—S gemeint ist. Durch diesen Index wird der nach 1a definierte Wert auch kenntlich gemacht vor dem konventionellen und andersartig definierten  $p_H$ -Werten.

Natürlich ist es ein schwerwiegender Nachteil, dass der  $p_{Hs}$ -Wert nur für das bestimmte Paar HS—S gültig ist. Im Grunde genommen steht es aber um den konventionellen  $p_H$ -Wert nicht besser. Dieser macht uns nämlich zunächst nur eine einzige Angabe über das Potential der Wasserstoffelektrode unter ganz bestimmten Messbedingungen, also sozusagen über den Neutralisationszustand der festen Lösung (Wasserstoff in Platin). Nur wenn die betreffende Lösung so verdünnt ist, dass mit der Gültigkeit des *Debye-Hückel*'schen Grenzesetzes gerechnet werden kann, erlaubt uns der angegebene  $p_H$ -Wert auch die Berechnung der Neutralisationsverhältnisse anderer Säure-Base-Paare. Trifft diese Bedingung jedoch nicht zu, so können wir aus dem konventionellen  $p_H$ -Wert solche Aussagen nicht ableiten. Dazu bedürfen wir für jedes Säure-Base-Paar der Kenntnis der individuellen Aktivitätskoeffizienten, die in der betreffenden Lösung herrschen. Diese sind aber, genau wie unser  $p_{Hs}$ -Wert, empirischer Natur.

Die Aussage, dass jedes Säure-Base-Paar einen ihm individuellen  $p_{\text{H}}$ -Unterschied zwischen zwei Flüssigkeiten 1 und 2 anzeige, kann allerdings praktisch bedeutend gemildert werden. Es wird nämlich irgend ein gemessener Wert nicht nur vom Paar  $\text{HS}-\text{S}$ , sondern von allen Stoffen gezeigt werden, welche ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen wie die Substanz, mit welcher die Messung ausgeführt wurde. Der gemessene Wert gilt somit für eine ganze Gruppe ähnlicher Substanzen.

Unter diesen Gruppen sich gleichartig verhaltender Substanzen sind vor allem jene zu nennen, deren Glieder den Ladungstyp gemeinsam haben. So haben wir etwa die Gruppe mit dem Ladungstyp:  $\text{HS}^--\text{S}$  (Beispiel:  $\text{NH}_4^--\text{NH}_3$ ), mit ungeladener Base und Kationensäure. Weitere Ladungstypen sind:  $\text{HS}^--\text{S}'$  (Beispiel:  $\text{HF}-\text{F}'$ ),  $\text{HS}'^--\text{S}''$  (Beispiel:  $\text{H}_2\text{PO}_4'^--\text{HPO}_4''$ ) usw. Allgemein wollen wir die Ladung der Base mit  $n$  bezeichnen, so dass wir das Paar:  $\text{HS}^{n+1}-\text{S}^n$  bekommen. Paare mit gleichem Ladungstyp  $n$  werden sich somit gleichartig verhalten. Wir dürfen aber nicht erwarten, dass ihr Verhalten den beiden Flüssigkeiten 1 und 2 gegenüber absolut identisch ist. Wohl aber werden alle Carbonsäuren, alle Phenole, alle aliphatischen Amine, die aromatischen Amine, die Amidine usw. derartige Gruppen sein, deren Glieder sich gleichartig verhalten.

In erster Näherung wird es aber auf den Ladungstyp  $n$  ankommen. Wir können also  $p_{\text{H}}$ -Werte angeben, die ungefähr für alle Substanzen desselben Ladungstyps gelten, besonders, wenn sich die zu vergleichenden Flüssigkeiten 1 und 2 chemisch nicht allzusehr voneinander unterscheiden (wie z. B. Alkohol und Wasser), so dass in erster Linie ihr Unterschied in der Dielektrizitätskonstanten und der ionalen Stärke massgebend ist. In solchen Fällen kann man den  $p_{\text{H}}$ -Wert mit dem Ladungstyp  $n$  bezeichnen, also  $p_{\text{H}n}$ , z. B.  $p_{\text{H}0}$  oder  $p_{\text{H}}$ .

Der Einfluss des Ladungstyps  $n$  auf den nach (1a) gemessenen  $p_{\text{H}}$ -Unterschied ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, dass dieser auch durch die Aktivitätskoeffizienten<sup>1)</sup> bedingt wird. Massgebend ist dabei der Quotient der Aktivitätskoeffizienten von  $\text{HS}$  und  $\text{S}$ . Da sich diese beiden Partikel nur um ein Proton voneinander unterscheiden, sie also sonst genau dieselben Atome und Atomgruppen in derselben Anordnung enthalten, wird der Quotient der Aktivitätskoeffizienten vornehmlich durch den Ladungsunterschied von  $\text{HS}$  und  $\text{S}$  bedingt sein. Diese Schlussfolgerung ist in der Tat auch immer wieder praktisch bestätigt worden, insbesondere durch Vergleich der Aciditätskonstanten in Wasser mit

<sup>1)</sup> Der Aktivitätskoeffizient einer Partikel in den beiden Flüssigkeiten 1 und 2,  $f_1$  und  $f_2$ , verbindet ihre Konzentration  $c_1$  bzw.  $c_2$  mit der Aktivität  $a_1$  bzw.  $a_2$ :  $a_1 = f_1 \cdot c_1$  bzw.  $a_2 = f_2 \cdot c_2$ . Dabei ist die Änderung der Aktivität mit Hilfe der Überführungsarbeit der Partikel von 1 nach 2 wie folgt zu definieren: Überführungsarbeit =  $RT \cdot \ln(a_1/a_2)$ . Man beachte, dass diese Definition für beliebig zusammengesetzte Flüssigkeiten gelten soll, und somit die hier verwendeten Aktivitätskoeffizienten eine etwas andere als die übliche Bedeutung besitzen, indem sie ganz allgemein auch über Mediumeffekte Aufschluss geben.

denen in Alkohol<sup>1)</sup>. Andererseits ist aber auch wieder leicht einzusehen, dass es wohl nicht nur allein auf den Ladungsunterschied ankommt, denn der Verlust eines Protons kann sich, besonders bei mesomeren Systemen, auch an weit entfernter Stelle der Molekel auswirken. Auch diese Aussage wird durch die Aciditätsmessungen in Alkohol bestätigt. So verhalten sich die verschiedenen Aminbasen nur in erster Annäherung, aber keineswegs absolut gleichartig.

### Die Messmethode nach *Hammett*.

Da die  $p_{Hs}$ -Werte nach Gleichung 1a für genügend verdünnte wässrige Lösungen mit den üblichen  $p_H$ -Werten übereinstimmen, haben wir zur Bestimmung des  $p_{Hs}$ -Wertes einer beliebigen Flüssigkeit in ihr das Neutralisationsverhältnis des Paares  $HS-S$  zu ermitteln und es zu vergleichen mit demjenigen in einer genügend verdünnten wässrigen Lösung bekannten  $p_H$ -Wertes. Dieses Verfahren stösst, wie betont, auf keine prinzipiellen, wohl aber oft auf experimentelle Schwierigkeiten, nämlich immer dann, wenn das Neutralisationsverhältnis zu gross oder zu klein ist. Der beste Weg zur Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses  $[HS]/[S]$  ist der optische, der immer möglich ist, da sich ja die beiden Partikel  $HS$  und  $S$  stets im Absorptionsspektrum voneinander unterscheiden. Die Messfehler in bezug auf den Logarithmus des Verhältnisses sind dabei aber um so grösser, je mehr das Verhältnis von 1 abweicht, und sie werden untragbar, wenn es grösser als 10 oder kleiner als 0,1 wird. Deshalb können wir mit einem einzigen Indikator höchstens  $p_H$ -Differenzen von etwa 2 Einheiten feststellen.

Wenn die beiden Flüssigkeiten 1 und 2 mehr als 2  $p_H$ -Einheiten voneinander abweichen, so kann man nach *Hammett*<sup>2)</sup> so vorgehen, dass man zwischen die beiden Flüssigkeiten eine Reihe von Übergangslösungen schaltet, welche meistens in Mischungen aller möglichen Verhältnisse von 1 und 2 gefunden werden können. Beim Durchlaufen dieser Reihe wird sich der  $p_{Hs}$ -Wert kontinuierlich zwischen dem bekannten  $(p_{Hs})_1$  (in der wässrigen Lösung) und dem gesuchten  $(p_{Hs})_2$  ändern. Zudem muss eine möglichst grosse Anzahl von Indikatoren zur Verfügung stehen, welche zwischen den beiden  $p_H$ -Werten von 1 und 2 die Farbe wechseln, und deren Umschlagsgebiete sich gegenseitig überlappen. Die Indikatoren müssen natürlich alle demselben Ladungstyp angehören (und, wenn möglich noch weitere gemeinsame Merkmale aufweisen), so dass der gemessene  $p_{Hs}$ -Wert von Flüssigkeit 2 für jene ganze Stoffgruppe gültig ist. Jeder einzelne Indikator kann dann die  $p_{Hs}$ -Änderung innerhalb seines Umschlagsgebietes von 2 Einheiten verfolgen und dort, wo

<sup>1)</sup> L. Michaelis und M. Mizutani, Z. physikal. Ch. **116**, 135, 350 (1925); **118**, 318, 327 (1925); P. L. Hammett und Wooten, Am. Soc. **57**, 2289 (1935); N. Bjerrum und Larsson, Z. physikal. Ch. **127**, 858 (1937).

<sup>2)</sup> P. L. Hammett und A. J. Deyrup, Am. Soc. **54**, 2721 (1932); **56**, 830 (1934); Chem. Rev. **16**, 67 (1935).

sein Neutralisationsverhältnis ungünstig wird, hat dann ein nächster Indikator einzugreifen. So ist es *Hammett* gelungen, die Acidität der Gemische von konz. Schwefelsäure und Wasser aller möglichen Zusammensetzungen zu ermitteln. Da diese Gemische in ihrer Dielektrizitätskonstanten nicht stark von Wasser abweichen, ist wohl die Annahme von *Hammett* gerechtfertigt, dass seine Messwerte für alle Paare desselben Ladungstyps gültig sind, also für alle, bei denen  $n = 0$  ist, denn dieses ist der Ladungstyp der von *Hammett* angewendeten Indikatoren. Gemäss der Zeichengebung in vorliegender Abhandlung, hat *Hammett* somit die  $p_{H_0}$ -Werte der Schwefelsäure-Wasser-Mischungen mitgeteilt. (*Hammett* bezeichnet sie mit  $H_0$ .) Die höchste erreichte Acidität in 100-proz. Schwefelsäure wird von ihm mit  $p_{H_0} = \text{ca. } -10$  angegeben.

In der vorliegenden Arbeit soll die Methode von *Hammett* auf die starken Lösungen von  $\{NaOH\}$  und  $\{KOH\}$  angewendet werden. Auch hier ist wohl die Voraussetzung erfüllt, dass hauptsächlich der Ladungstyp der verwendeten Indikatoren massgebend ist und somit die gefundenen Werte für alle Paare desselben  $n$ -Wertes gültig sind. Der Farbwechsel unserer Indikatoren führt von einer ungeladenen sauren Partikel  $HS$  zu einem negativen Ion  $S'$ , der Ladungstyp ist also  $n = -1$ , und unsere Messwerte wollen wir deshalb mit  $p_H$  bezeichnen.

#### Die Messmethode für die starken Alkalihydroxyd-lösungen.

Bei der Anwendung der *Hammett*'schen Methode auf das alkalische Ende der  $p_H$ -Skala sind wir neuartigen Schwierigkeiten begegnet, welche zu einer Abänderung der Messart zwangen. Starke Lösungen der Alkalihydroxyde zeigen nämlich ein enormes Aussalzvermögen, so dass es uns nicht gelang, Farbenindikatoren mit einer genügenden Löslichkeit zu finden. Wir sind nun so vorgegangen, dass wir die Farbstoffe in einem organischen, mit der Lauge nicht mischbaren Lösungsmittel lösten. Diese farbige Lösung wurde dann mit der Lauge der gewünschten Konzentration kräftig durchgeschüttelt und die dadurch bewirkte Farbänderung gemessen. Wir bestimmen somit die  $p_{H_n}$ -Änderung, welche durch die Alkalilösung in einem inerten, mit der Lauge nicht mischbaren Lösungsmittel hervorgerufen wird. Trotz dieser Messweise dürfen wir unsere Resultate als Bild der Alkalinität der konzentrierten starken Laugen bezeichnen. Unter Alkalinität verstehen wir ja die Intensität, mit welcher die betreffende Flüssigkeit einem mit ihr in Berührung gebrachten Stoff Protonen zu entreissen vermag. Dieser Stoff ist hier die Lösung des Farbstoffes im organischen Lösungsmittel. Unsere Methode ist zu vergleichen mit dem Mechanismus der Wirkungsweise einer Wasser-

stoffelektrode, bei welcher ebenfalls bestimmt wird, mit welcher Intensität die Lösung einer andern Phase (nämlich dem Metall) Protonen entzieht, was sich ja dann in der Potentialdifferenz kundtut. Im Gegensatz zu den Potentialen der Wasserstoffelektrode ist aber die thermodynamische Bedeutung unserer Messresultate exakt angebbar, da ja keine unbekannten Flüssigkeitspotentiale auftreten, welche potentiometrische Messungen in so starken Alkalilösungen völlig wertlos machen<sup>1)</sup>.

Die hier angewendete Messmethode, das Neutralisationsverhältnis nicht in der Flüssigkeit zu messen, deren  $p_H$  bestimmt werden soll, sondern in einer zweiten, mit ihr im Gleichgewicht stehenden Phase, hat den grossen Vorteil, dass man mit weniger Indikatoren auskommt. Man kann das Konzentrationsgebiet der Lauge, innerhalb dessen der Farbstoff im angrenzenden inerten Lösungsmittel umschlägt, nämlich auch dadurch ändern, dass man die Zusammensetzung des inerten Lösungsmittels ändert. An Stelle einer grossen Anzahl verschiedener Indikatoren haben wir dann eine solche von „Indikatorsystemen“, d. h. Indikatorlösungen. Die verschiedenen „Systeme“ können auch denselben Indikator enthalten und ihr Unterschied in der Zusammensetzung des inerten Lösungsmittels beruhen.

### Die „Indikatorsysteme“.

Unter einem Indikatorsystem verstehen wir also in dieser Abhandlung die Lösung eines Farbstoffes in einem durch Lauge nicht angreifbaren und mit ihr nicht mischbaren Lösungsmittel. Zuerst seien die verwendeten Indikatoren, und nachher die verwendeten inerten Lösungsmittel besprochen.

#### a) Die Indikatoren.

Als Indikatoren dienen einige Glutacondialdehyd-Derivate und einige Indigofarbstoffe. Die ersteren kann man leicht durch Aufspaltung des Pyridins gewinnen. Wir verwendeten drei Glutacon-dianile, die leicht als rotgelbe Salze mit dem farbigen Kation der Konstitution II zu erhalten sind. Sowohl bei Säure-, als auch bei Alkalizugabe erhält man bei diesen Salzen einen Farbwechsel nach Gelb, wobei das doppelt geladene Kation I bzw. die ungeladene Partikel III entstehen. Bei Zugabe weiterer Laugemengen erhält man bei sehr hohen Alkalikonzentrationen einen weiteren Farbwechsel der gelben Form III nach rot oder blau. Sicherlich entsteht dabei durch Ablösung eines Protons die Form IV, oder dann durch Addition eines Hydroxylions die Form V. Es ist dieser Farbwechsel III  $\rightleftharpoons$  IV, bzw. III  $\rightleftharpoons$  V, welcher in dieser Arbeit zur Messung der  $p_H$ -Werte der Alkalihydroxydlösungen verwendet wird.

Bei der Verwendung dieser Dianile wurde jeweils das besonders beständige Salz (Bromid) mit dem Kation II im inerten Lösungsmittel gelöst. Bei der Berührung mit Alkali erhält man dann momentan das Gleichgewicht III  $\rightleftharpoons$  IV (bzw. V).

<sup>1)</sup> R. Fricke, Z. El. Ch. **30**, 537 (1924).

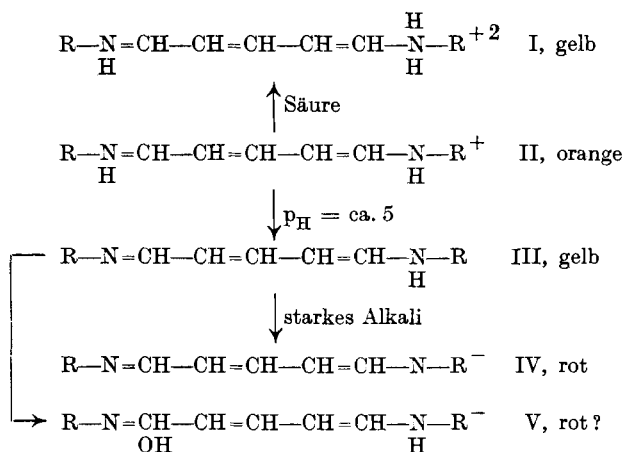


Tabelle 1.  
Indikatoren.

Indikator 1. Glutacondialdehyd-di-2,4-dichloranil ( $\text{R} = \text{Cl} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{Cl}$ ); der Umschlag  $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ , von gelborange nach grüngelb, erfolgt bei  $p_{\text{H}} = 5,3$ ; mit starkem Alkali erfolgt Farbwechsel nach rot.

Indikator 2. Glutacondialdehyd-di-p-nitroanil ( $\text{R} = \text{O}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$ ); der Umschlag  $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ , von rot nach gelb, erfolgt schon bei  $p_{\text{H}} = \text{ca. } 1$ ; mit starkem Alkali erfolgt Farbwechsel nach blau.

Indikator 3. Glutacondialdehyd-di-m-nitroanil ( $\text{R} = \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{O}_2\text{N}$ ); der Umschlag  $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$  von rotgelb nach grüngelb, erfolgt bei  $p_{\text{H}} = 6,70$ ; mit starkem Alkali erfolgt Umschlag nach gelb-rot.

Indikator 4. Glutacondialdehyd-mono-2,4-dinitroanil (Konstitution s. Formel VI); mit starkem Alkali Umschlag von gelb nach violett.

Indikator 5. Indigo, mit starkem Alkali Farbwechsel: blau  $\rightarrow$  gelb.

Indikator 6. Tetrabromindigo, mit starkem Alkali Farbwechsel: blau  $\rightarrow$  gelb.

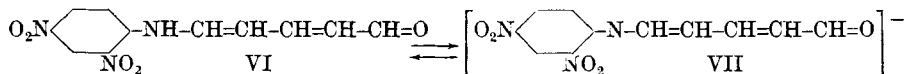
Indikator 7. Indigo-dianil (Konstitution Formel XI): blau  $\rightarrow$  gelb.

Indikator 8. Tetrabromindigo-dianil, mit starkem Alkali Farbwechsel: blau  $\rightarrow$  gelb.

Indikator 9. Phenanthrenchinon, mit starkem Alkali Farbwechsel: gelb  $\rightarrow$  braun.

Die Hydrobromide der ersten drei Indikatoren wurden aus Pyridin, Bromcyan und dem substituierten Anilin analog der von Baum<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift für die Herstellung des unsubstituierten Dianils des Glutacondialdehydes gewonnen. Die Salze 2 und 3 sind in der Literatur bereits beschrieben worden<sup>2)</sup>. Das Dichlordianil (Indikator 1) entstand leicht, wenn auch in schlechter Ausbeute, in Form wohl ausgebildeter Nadeln mit den von der Theorie geforderten Gehalten an N, Cl und Br.

Neben den Dianilen 1, 2 und 3 fand noch das Mono-dinitro-anil des Glutacondialdehydes Verwendung. Der Farbwechsel von gelb nach violett ist dabei folgendermassen zu formulieren:

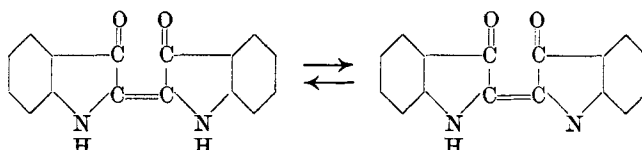


<sup>1)</sup> F. Baum, B. 41, 523 (1908).

<sup>2)</sup> W. König, J. pr. [2] 70, 28, 39 (1904).



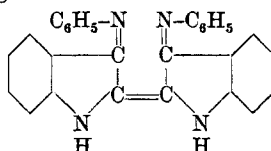
Die Indikatoren 5 bis 8 sind Indigoderivate. Der blaue Indigo selbst wird nicht nur beim Eintragen in konz. Schwefelsäure, sondern auch bei der Behandlung mit sehr starkem Alkali gelb. Auch er ist somit ein Beispiel des von uns so oft beobachteten periodischen Farbwechsels einer Substanz beim Durchlaufen der  $pH$ -Skala<sup>1)</sup>. Beim reversiblen Farbwechsel mit Alkali handelt es sich wohl um das Beweglichwerden des am N sitzenden Protons:



Genau den entsprechenden Farbwechsel zeigt auch der 5,5', 7,7'-Tetrabromindigo. Der Umschlag liegt aber, wie zu erwarten, in weniger stark alkalischer Lösung. Die Indikatoren 7 und 8 sind die Indigo-dianile, welche an Stelle der O-Atome die N-Atome des Anilins tragen. Auch hier ist der Farbwechsel mit Alkali durch den Verlust genau desselben Protons zu erklären wie beim Indigo selbst.

Reinen Indigo und Tetrabromindigo, welche aus Nitrobenzol umkrystallisiert worden waren, stellte uns in verdankenswerter Weise die *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel zur Verfügung. Diese beiden Präparate wurden durch Sublimation in einem guten Vakuum weiter gereinigt. Zu diesem Zweck wurde ein elektrisch heizbarer Kupferblock in einen evakuierbaren Exsikkator eingebaut.

Die Indigo-anile wurden nach *E. Grandmougin* und *E. Dessoulayvy*<sup>2)</sup> durch Erhitzen mit Anilin und Borsäure hergestellt und schliesslich aus Nitrobenzol umkrystallisiert.



Am Ende der Reihe der Indikatoren steht das Phenanthrenchinon. Diese Substanz enthält keine aciden Wasserstoffatome, besitzt aber trotzdem saure Natur, indem mit Alkali ein Farbwechsel zu beobachten ist, welchem ein entsprechender Knick in der Kurve des Redoxpotentials entspricht<sup>3)</sup>. Zweifellos addiert das Phenanthrenchinon bei diesem Vorgang ein Hydroxylon. Aus diesem Grunde ist diese Substanz zu der Reihe der Indikatoren zugefügt worden.

#### b) Die inerten Lösungsmittel.

Das Lösungsmittel, in welchem der Indikator der Alkalihydroxydlösung ausgesetzt wurde, hatte den folgenden Anforderungen zu genügen: 1. Es darf von der Lauge nicht angegriffen werden. 2. Es darf in der Lauge nur wenig löslich sein und darf auch umgekehrt der Lauge nur wenig Wasser oder Alkali entziehen. 3. Es soll keinen grossen Dampfdruck haben, da sonst Schwierigkeiten bei der Messung auftreten. 4. Die Emulsion von Lauge und Lösungsmittel soll sich rasch und vollständig entmischen, ohne dass in der farbigen Lösung eine störende Trübung zurückbleibt. 5. Der Farbstoff soll im Lösungsmittel genügend löslich sein.

Diese Bedingungen wurden recht gut erfüllt von den folgenden Flüssigkeiten: Pyridin (nur für hohe Alkalikonzentrationen), Chinolin,

<sup>1)</sup> *G. Schwarzenbach*, Z. El. Ch. **47**, 44 (1941).

<sup>2)</sup> *B.* **42**, 3638 (1909).

<sup>3)</sup> *L. Michaelis*, Privatmitteilung.

Dimethylanilin, Amylalkohol (nur für niedrige Alkalikonzentrationen), Nitrobenzol und Xylol.

Pyridin, welches mit Wasser mischbar ist, ist in starkem Alkali praktisch unlöslich. Für unsere Messungen beginnt es verwendbar zu werden bei einer Alkalikonzentration von mindestens 10 Grammäquivalenten im Liter. Amylalkohol, der in Wasser nur wenig löslich ist, beginnt bei steigender Alkalikonzentration dieses reichlich aufzunehmen. Beim Durchschütteln von Amylalkohol und Öllauge mit einer höhern Konzentration als 15-n., erstarrt das Gemenge zu festem Alkoholat. Amylalkohol wurde deshalb nur bei niedern Alkalikonzentrationen verwendet.

Die 6 Lösungsmittel sind meistens nicht in reiner Form, sondern gemischt zur Anwendung gelangt. Durch Verändern der Zusammensetzung kann man ja, wie erwähnt, den Indikatorumschlag in irgend ein gewünschtes Laugenkonzentrationsgebiet schieben. Durch Zusatz von Chinolin, Pyridin oder Amylalkohol erreicht man ganz allgemein eine Verschiebung des Umschlages gegen die verdünnten Laugenkonzentrationen, während ein Zusatz von Dimethylanilin, Xylol und besonders Nitrobenzol die umgekehrte Wirkung hat.

Durch umfangreiche Vorversuche entstanden schliesslich die fertigen „Indikatorsysteme“ der Tabellen 2 und 3, welche sich zur Ausmessung der Laugen verschiedener Konzentration als geeignet erwiesen. Die Zahl in der letzten Kolonne bedeutet die Konzentration von  $\{ \text{NaOH} \}$  bzw.  $\{ \text{KOH} \}$  (Grammäquivalente im Liter), welche in Berührung mit dem betreffenden Indikatorsystem den Umschlag zur Hälfte bewirkt, so dass der Indikator in der Mischfarbe  $[\text{HS}]:[\text{S}] = 1:1$  vorliegt. Die Zusammensetzung der gemischten inerten Lösungsmittel ist in Volumverhältnissen angegeben. In der Kolonne „Filter“ ist vermerkt, bei welchen Wellenlängen die optische Messung durchgeführt wurde.

Tabelle 2.  
Indikatorsysteme für  $\{ \text{NaOH} \}$ .

Nr. des Systems	Zusammensetzung	Filter	Umschlag
1.	Indikator 2 in Chinolin-Xylol 2:1 . . . . .	7200	ca. 1,0
2.	Indikator 4 in Amylalkohol-Dimethylanilin 1:1 . . . . .	5300	2,3
3.	Indikator 2 in Chinolin-Xylol 3:2 . . . . .	6600	3,5
4.	Indikator 6 in Nitrobenzol-Xylol 1:2 . . . . .	6100	4,4
5.	Indikator 4 in Chinolin-Dimethylanilin 2:5 . . . . .	5700	6,1
6.	Indikator 5 in Chinolin-Xylol 2:1 . . . . .	6100	6,4
7.	Indikator 1 in Pyridin-Xylol 1:1 . . . . .	5300	8,8
8.	Indikator 1 in Amylalkohol . . . . .	5300	8,9
9.	Indikator 9 in Pyridin . . . . .	5000	ca. 10
10.	Indikator 3 in Amylalkohol . . . . .	5000	10,8
11.	Indikator 5 in Chinolin-Dimethylanilin 1:4 . . . . .	6100	11,2
12.	Indikator 2 in Pyridin-Xylol 1:2 . . . . .	6600	12,1
13.	Indikator 5 in Nitrobenzol . . . . .	5700	13,0
14.	Indikator 2 in Pyridin-Xylol 2:5 . . . . .	6600	13,6
15.	Indikator 1 in Chinolin-Xylol 2:1 . . . . .	5300	13,8
16.	Indikator 8 in Nitrobenzol . . . . .	6600	13,9
17.	Indikator 2 in Chinolin-Xylol 1:1 . . . . .	6600	14,8
18.	Indikator 1 in Pyridin-Xylol 2:3 . . . . .	5300	17,6
19.	Indikator 7 in Pyridin-Xylol 3:1 . . . . .	6100	18,2
20.	Indikator 2 in Pyridin-Xylol 2:7 . . . . .	6600	18,7
21.	Indikator 7 in Pyridin-Xylol 1:1 . . . . .	6100	19,8
22.	Indikator 7 in Pyridin-Xylol 2:3 . . . . .	6100	in übersättigter Lösung

**Tabelle 3.**  
Indikatorsysteme für {KOH}.

Nr. des Systems	Zusammensetzung	Filter	Umschlag
23.	Indikator 4 in Amylalkohol-Dimethylanilin 1:1 .	5300	2,5
24.	Indikator 4 in Amylalkohol-Dimethylanilin 1:2 .	5300	4,7
25.	Indikator 5 in Chinolin-Dimethylanilin 2:1 . . .	6100	8,6
26.	Indikator 5 in Chinolin-Dimethylanilin 1:4 . . .	5700	9,0
27.	Indikator 5 in Nitrobenzol . . . . .	5700	9,6
28.	Indikator 8 in Nitrobenzol . . . . .	6600	10,4
29.	Indikator 7 in Pyridin-Xylol 3:1 . . . . .	6100	in übersättigter Lösung

#### Die Messoperationen.

Eine grosse Anzahl reiner Lösungen von {NaOH} im Konzentrationsbereich von 0,1- bis 19,5-n., und von {KOH} im Konzentrationsbereich von 0,1- bis 15,2-n. wurden in Mengen von etwa 100 cm<sup>3</sup> bereitet und im Raumthermostaten aufbewahrt bei 20°. 19,5- und 15,2-normal sind die Sättigungskonzentrationen von {NaOH} bzw. {KOH} bei 20°. Die Lösungen wurden durch Verdünnen der völlig klaren, gesättigten Laugen mit Kohlendioxyd-freiem Wasser gewonnen. Ihre Konzentration wurde pyknometrisch ermittelt<sup>1)</sup>.

Auch die Indikatorsysteme wurden in grösserer Menge hergestellt. Die Konzentration des Indikators betrug innerhalb derselben ca. 10<sup>-4</sup> Grammole per Liter.

Zur Ausführung der Bestimmung wurden 2 cm<sup>3</sup> Lauge und 2 cm<sup>3</sup> Indikatorsystem in ein Zentrifugenröhrchen gegeben, der eingeschliffene Stopfen aufgesetzt, und während einer Minute kräftig durchgeschüttelt. Nun wurde in der Zentrifuge eine saubere Entmischung erreicht und die überstehende Phase mit dem teilweise umgeschlagenen Indikator in eine kleine Küvette gesaugt. Diese Lösung ist, nicht mehr in Berührung mit dem starken Alkali, äusserst feuchtigkeitsempfindlich, indem die kleinsten Spuren Wasser den Farbumschlag rückgängig machen. Dem Trocknen der Küvette und der Einfülloperation wurde deshalb spezielle Sorgfalt gewidmet, so dass keine Spur Feuchtigkeit durch die Farblösung aufgenommen werden konnte. Für das Einfüllen wurde eine spezielle kleine Apparatur verwendet, welche in der Diss. R. Sulzberger<sup>2)</sup> beschrieben ist.

Nun schloss sich als letzte Operation die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten der in der Küvette untergebrachten Lösung an. Sie wurde im Stufenphotometer Leifo vorgenommen. Dieser Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  wurde für jedes Indikatorsystem mit einer grossen Zahl von Laugenlösungen verschiedener Konzentration ermittelt, so dass die Abhängigkeit des  $\epsilon$  von der Alkalikonzentration als Kurve aufgetragen werden konnte. Aus dieser Umschlagskurve ersieht man nun leicht den maximalen und den minimalen Wert des Extinktionskoeffizienten und das Konzentrationsverhältnis der beiden Farbstufen [HS]/[S].

#### Die Resultate.

In den Figuren 1, 2 und 3 sind die Messresultate zusammengefasst. Dabei ist jeweils der Logarithmus des Neutralisationsverhältnisses als Funktion der Alkalikonzentration aufgetragen worden. Die Nummern, welche die einzelnen Kurven tragen, bezeichnen zugleich

<sup>1)</sup> G. Akerlöf, Am. Soc. **61**, 1027 (1939); **63**, 1085 (1941).

<sup>2)</sup> Zürich 1942.

das verwendete Indikatorsystem in den Tabellen 2 und 3. Nach Gleichung 1a gibt jede dieser Kurven die Änderung des  $p_{H_2S}$ -Wertes für ein bestimmtes Konzentrationsgebiet an.

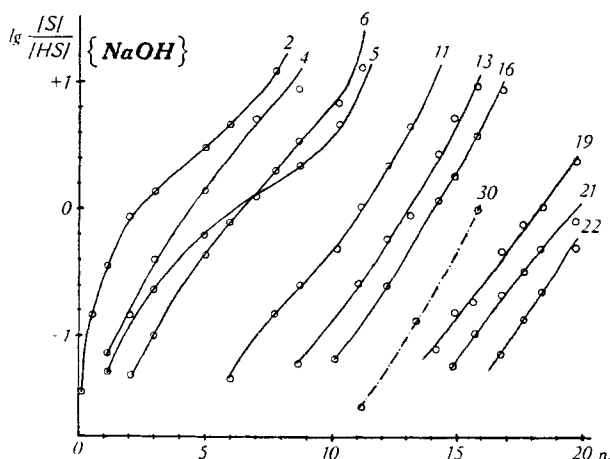


Fig. 1.

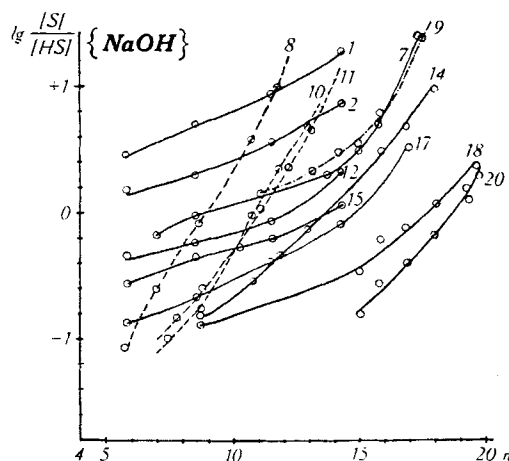


Fig. 2.

Die Aussage, welche die verschiedenen Indikatorsysteme in bezug auf die Zunahme der Alkalinität bei der Konzentrationssteigerung machen, ist nun aber nicht eindeutig. Das wäre dann der Fall, wenn die Kurven parallel übereinander liegen würden. Interessanterweise kommen aber nun nicht alle möglichen Neigungen vor, sondern es gibt deutlich zwei Gruppen. Die erste Gruppe der Indikatorsysteme liefert flache und die zweite Gruppe steile Kurven. Wir können uns diesen Sachverhalt nur dadurch erklären, dass wir annehmen,

dass es zwei verschiedenartige Umschlagsmechanismen gibt, nämlich:  
1. Verlust eines Protons, und 2. Addition eines Hydroxylions.

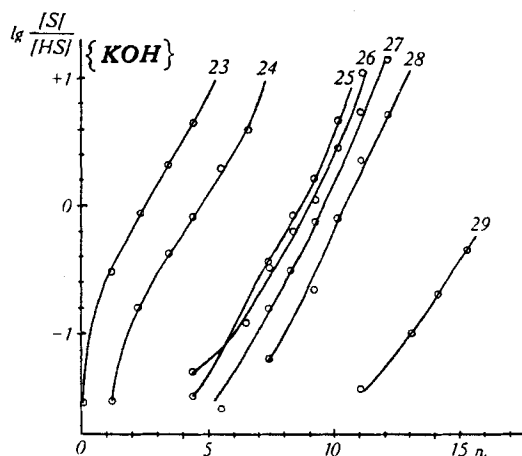


Fig. 3.

Flache Kurven liefern die Glutacondianile (Indikatoren 1, 2 und 3) ausgenommen in amylalkoholischer Lösung (Indikatorsysteme 2, 8 und 10). Steile Kurven liefert der Indikator 4, sowie die Indigofarbstoffe. Dass ein und derselbe Farbstoff im einen Lösungsmittel ein Hydroxylion addiert, währenddem er im andern Lösungsmittel ein Proton verliert beim Zusammenbringen mit der Lauge, ist weiter nicht so verwunderlich.

Zunächst muss nun die Frage beantwortet werden, welche Kurven dem Verlust eines Protons und welche der Addition eines  $\text{OH}'$  entsprechen. Die Antwort kann uns das Indikatorsystem 9 mit Phenanthrenchinon als Farbstoff geben, denn dieser Körper kann kein Proton verlieren, sondern wird bei Zugabe von Alkali ein Hydroxylion addieren. Die Kurve 9 wird nun in der Tat flach in den niedern Konzentrationsgebieten. Wir können sie leider nicht mehr viel weiter nach links verfolgen, weil das System 9 Pyridin enthält, aber es ist wohl sicher, dass das System 9 eine flache Kurve liefert. Somit würden die steilen Kurven den Systemen entsprechen, bei welchen der Farbstoff ein Proton verliert. Nur diese Kurven geben uns also über den Verlauf des  $p_{\text{H}}$ -Wertes Aufschluss, während die flachen Kurven eine Aussage über die Hydroxylionenaktivität gestatten sollten. Der Log. dieser Grösse und der  $p_{\text{H}}$ -Wert, welche in verdünnt wässriger Lösung in einfacher Abhängigkeit voneinander stehen, werden natürlich in so konzentrierten Lösungen einander nicht mehr parallel gehen.

Wir müssen also annehmen, dass die Indikatoren 1, 2 und 3, die Glutacondianile, ausgenommen in amylalkoholischer Lösung, ein

Hydroxylien addieren statt ein Proton zu verlieren in Berührung mit dem Alkali. Diese Möglichkeit ist in der Formel V vorgemerkt. Über dasselbe Additionsprodukt wird wohl die Hydrolyse verlaufen.

Die Kurve 30 in der Fig. 1 ist in dieser Beziehung noch interessant. Hier wurden die Mole  $\{ \text{NaOH} \}$ , welche von Amylalkohol aufgenommen werden, aufgetragen. Diese Grösse ist ja proportional dem Neutralisationsverhältnis des Amylalkohols als Säure. Diese Kurve fügt sich der Schar der steilen Kurven gut ein.

Aus den steilen Umschlagskurven der Fig. 1, 2 und 3 wurden die Kurven der beiden letzten Figuren 4 und 5 entwickelt. Für eine Reihe von Konzentrationspunkten auf der Abszisse wurden Parallele zur

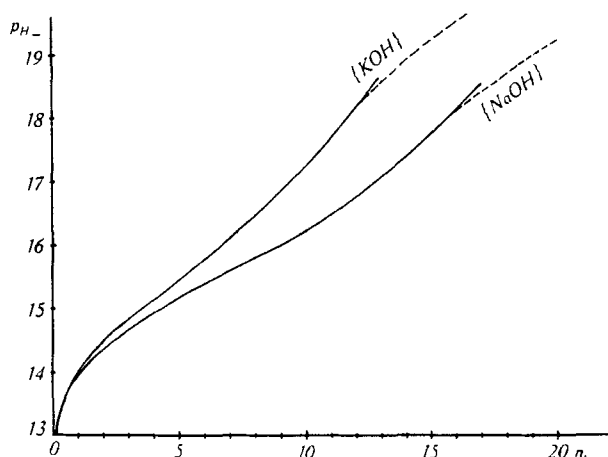


Fig. 4.

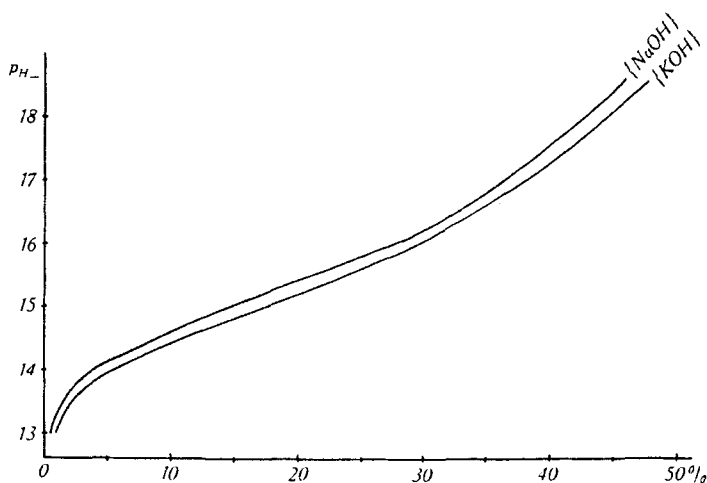


Fig. 5.

Ordinate gezogen und die Neigung der Indikatorkurven im Schnittpunkt bestimmt. Diese Neigung liefert uns Werte für das Differential  $d(p_H)/dc$ , für die Laugenkonzentration  $c$ . Da mehrere Kurven übereinanderliegen, erhält man für jede Konzentration einige solcher Werte für das Differential. Von diesen wurde nun ein Mittelwert genommen, indem den verschiedenen Messwerten aber verschiedene Gewichte beigelegt wurden, da die Messgenauigkeit ja stark von der Grösse des Neutralisationsverhältnisses abhängt<sup>1)</sup>. Wenn man nun die  $p_H$ -Werte für  $n$ . NaOH und  $n$ . KOH je zu 14 annimmt<sup>2)</sup>, so entstehen mit Hilfe dieser Differentiale die  $p_H$ -Kurven der Figuren 4 und 5. Diese Kurven geben uns den ersten Anhaltspunkt über die Stärke der Alkalinität der starken kaustischen Laugen. Die konzentrierteste bei 20° noch flüssige Natronlauge hat darnach einen  $p_H$ -Wert von etwa 19. Von Laugen derselben Normalität ist die {KOH} wesentlich alkalischer als die {NaOH}. Drücken wir aber die Konzentration in Prozenten aus, so ist die {NaOH} eher etwas alkalischer als die Kalilauge. Das ist auch zu erwarten, da der  $p_H$ -Wert durch das Verhältnis der Aktivitäten  $(OH)/(H_2O)$  bestimmt wird. Von {NaOH} und {KOH} derselben Normalität enthält die erstere aber mehr Wasser, und von {NaOH} und {KOH} desselben Prozentsatzes enthält die letztere weniger Hydroxylionen im Liter.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

#### 41. Über den Esterase-Gehalt verschiedener Pneumokokken-Typen

von Peter Bernoulli und Hubert Bloch.

(4. II. 44.)

Über Pneumokokken-Fermente liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor, hingegen wurde speziell der Esterase-Gehalt dieser Mikroorganismen nur in zwei Arbeiten eingehender berücksichtigt: Eine ältere Arbeit von *Avery* und *Cullen*<sup>3)</sup> zeigt, dass sich in Autolysaten von Pneumokokken des Typs II ein Tributyrin-spaltendes

<sup>1)</sup>

$\lg \frac{[S]}{[HS]}$	-1 bis -0,8	-0,8 bis -0,6	-0,6 bis -0,4	-0,4 bis -0,2	-0,2 bis +0,2	+0,2 bis +0,4	+0,4 bis +0,6	+0,6 bis +0,8	+0,8 bis +1,0
Gewicht	1	2	3	4	5	4	3	2	1

<sup>2)</sup> Der mittlere Aktivitätskoeffizient von  $n$ . NaOH bzw.  $n$ . KOH beträgt bei 20° 0,676 (*G. Akerlöf*, Am. Soc. **62**, 620 (1940)) und da der negative Log. des Ionenproduktes von Wasser bei dieser Temperatur 14,17 ist (*Harned* und *Hamer*, Am. Soc. **55**, 2198 (1933)), so wird der konventionelle  $p_H$ -Wert  $p_H = 14,17 + \lg 0,676 = 14,0$ . Allerdings ist dieser Wert bei einer so hohen ionalen Stärke noch nicht ganz identisch mit dem  $p_H$ -Wert.

<sup>3)</sup> *O. T. Avery* und *G. E. Cullen*, J. exptl. Med. (Am.) **32**, 571 (1920).