Über Konstitutionsbestimmungen durch qualitative Überführungsversuche.

(Antwort an Herrn R. KREMANN.)

Von

G. BREDIG.

I. Auf S. 92 des 33. Bandes dieser Zeitschrift ist Herr KREMANN durch Überführungsversuche in vermeintlichem Gegensatz zu mir zu der Erkenntnis gelangt, daß Methylorange in saurer Lösung Kationen in merklicher Menge nicht bilden kann. Ihm ist dabei entgangen, daß Herr WINKELBLECH, dessen ausführliche Arbeit er nicht erwähnt, diesen Beweis mit mir bereits geführt hat. Ich gebe hier die betr. Stelle aus WINKELBLECHS Arbeit¹ wörtlich wieder:

„Sie² zeigt, ähnlich wie die anderen untersuchten Amidosulfonsäuren keine merklich basische Funktion, denn Salzsäure änderte ihre Leitfähigkeit nur sehr unbedeutend, wenn sie längere Zeit (bei 25°) mit fein gepulverter Säure geschüttelt wurde. Von Zeit zu Zeit waren Proben mit einer Pipette entnommen, die mit Hilfe eines Stückchens Gummischlauch einen Ansatz zum Filtrieren trug:

ν HCl	μ -Lösung	μ HCl	% Diff.
0.8	281	280	0.3
16.0	366	362	1.3
32.0	375	368	1.8.“

Herrn KREMANNS Versuch kann ferner auch nach der von mir im Jahre 1894 gegebenen³ Ionendefinition des „inneren Salzes“ so

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 546.

² Die Methylorangesäure ist gemeint.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 323.

gedeutet werden, daß hier die basische Funktion der Methylorange-säure nicht darin besteht, wirkliche zur Kathode wandernde gefärbte Kationen mit nur positiver elektrischer Ladung zu bilden, sondern wenn sich die basische Funktion des Indikators nur durch Addition von H-Ionen an das gelbe Sulfonsäureanion $(\text{CH}_3)_2\text{NRSO}_3^-$ betätigt, so entsteht eben dadurch nur das KÜSTERSche Zwitterion $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NRSO}_3^-$, das eben, wie auch Herr KREMANN findet, nach außen hin elektrisch neutral ist, also gar nicht wandern kann, obwohl es formell durch eine basische Funktion der Methylorangesäure entstanden ist. Natürlich ergäbe die Annahme der Bildung roter undissoziierter Sulfonsäure durch Anlagerung des H-Ions an die jonisierte Sulfonsäuregruppe dasselbe Resultat, sie erklärt aber nicht die auffallende Analogie der Rotfärbung bei dem nur basischen Dimethylamidoazobenzol, die von LUNGE und MARMIER,¹ sowie von KÜSTER² mit Recht hervorgehoben wurde.

Auch den von WINKELBLECH gefundenen Satz, daß bei einer Reihe amphoterer Elektrolyte in manchen Fällen die stärkere Säure auch zugleich die stärkere Base ist, hat Herr KREMANN (S. 93) dahin mißverstanden, daß dies immer so bei amphoteren Stoffen sein müsse, was nicht der Fall ist, wie schon aus WINKELBLECHS Arbeit (l. c. S. 589) deutlich hervorgeht.

II. Herr KREMANN glaubt ferner auf Grund seiner nur qualitativen Überführungsversuche behaupten zu dürfen, daß im Gegensatz zu den Befunden von HANTZSCH,³ sowie von HERZ und FISCHER⁴ das Zinkoxyd und Chromoxyd in Alkalien nicht kolloidal, sondern als Anion gelöst ist, weil er eine Wanderung dieser Stoffe zur Anode beobachtet hat. Er weiß zwar, daß eine derartige Wanderung nach den Versuchen von LINDER und PICTON, COEHN, ZSIGMONDY u. a.⁵ auch bei Kolloiden auftreten kann, übersieht aber, daß Versuche in dieser Form über den Zustand des wandernden Stoffes nichts Einwandfreies aussagen, weil sich auch die Wanderungsrichtung eines Kolloids je nach der Zusammensetzung des Mediums umkehren kann, wie HARDY⁶ u. a. gezeigt haben. Ich selbst schätze den Wert

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* **1897**, 3.

² *Jahrb. d. Chem.* **7**, 64.

³ *Z. anorg. Chem.* **30**, 298.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **31**, 352.

⁵ *Journ. chem. Soc.* **1892**. 160; *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4**, 63. 546; BREDIG, *Anorg. Fermente*, S. 12 (1901).

⁶ *Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 385.

wirklicher quantitativer Überführungsbestimmungen nach dem klassischen Muster HITTORFS für anorganische Konstitutionsbestimmungen sehr hoch, halte es aber für bedenklich, wenn man ohne andere Beweise aus der rein qualitativen Erscheinung Schlüsse zieht. Überhaupt ist es nicht ohne Gefahr, nur eine physikalisch-chemische Methode zur Lösung derartiger Fragen zu benützen, denn diese Methoden haben erst dann ihren vollen und untrüglichen Wert, wenn man mehrere derselben, wie z. B. Leitfähigkeit, Gefrierpunkt, Verteilungssatz, Löslichkeit, Reaktionsgeschwindigkeit u. s. w. miteinander kombiniert anwendet. In diesem Sinne haben sich ja auch schon Herr C. DITTRICH¹ und Herr H. T. CALVERT² der von KREMANN benützten qualitativen Überführungsmethode bedient, aber nur zur Bestätigung und Illustrierung von Tatsachen, die bereits durch andere Methoden ermittelt waren. Der qualitative Überführungsversuch allein, der ja an sich ganz hübsche Vorlesungsexperimente gibt, kann dagegen ohne Kombination mit anderen Beweisgründen zu Trugschlüssen führen.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **29** (1899), 481.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 535.

Heidelberg, Januar 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1903.