Über Konstitutionsbestimmungen durch qualitative Überführungsversuche.

Antwort an Herrn G. BREDIG.

Von

R. KREMANN.

In Band 34, Seite 202 dieser Zeitschrift wendet sich Herr BREDIG gegen meine „Überführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen“¹ in zwei Punkten.

Zu deren erstem möchte ich zunächst kurz bemerken, daß, wenn von einem „Gegensatz“ zwischen Herrn BREDIGS und meiner Ansicht über die Methyloangesäure die Rede sein kann, er jedenfalls nicht auf dem von Herrn BREDIG hervorgehobenen Gebiete liegt.

Die Resultate der Arbeit WINKELBLECHS, die mir wohl bekannt war, ich aber aus Versehen nicht zitiert hatte, berücksichtigend, schrieb ich damals:

„Da die basische Funktion von Methyloange sehr klein ist, wie sich aus der Bestimmung der Leitfähigkeit ergibt, könnten die Kationen nur in geringer Zahl auftreten.

Es wäre von Interesse gewesen, die Existenz solcher Kationen, nachzuweisen,“, während WINKELBLECH (l. c.) schreibt:

„Sie³ zeigt, ähnlich wie die anderen untersuchten Amidosauren, keine merkliche basische Funktion.“

Hierin liegt in praxi kaum ein Gegensatz, wohl aber in Bezug auf die Annahme von Methyloangesäure als amphoteren Elektrolyten. Soweit aus den diesbezüglichen Arbeiten ersichtlich

¹ *Z. anorg. Chem.* **33**, 87.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 546.

³ Methyloangesäure ist gemeint.

ist, fassen sie BREDIG¹ und WINKELBLECH² trotz der von ihnen nicht nachgewiesenen Kationenbildung als solchen auf.

Nach BREDIG sind amphotere Elektrolyte solche Stoffe, die sowohl H'- wie OH'-Ionen abzuspalten bzw. zu binden vermögen, also Basen gegenüber nach dem Schema:

Säuren gegenüber nach dem Schema:

reagieren. Ich verstehe diese Definition nun dahin, daß sich also aktuelle Kationen und Anionen bilden. Würde man jedoch H'-Bindung und Abspaltung ohne Bildung von aktuellen Kationen und Anionen als Kennzeichen eines amphoteren Stoffes ansehen, müßte man ja auch das Ion $\text{SO}_4\text{H}'$ als einen solchen auffassen. Dann dürfte aber wohl der Begriff „amphoterer Stoff“ ein allzu weiter werden.

Auch die weiteren Ausführungen des Herrn BREDIG, die Theorie meiner Überführungsversuche mit Methylorange betreffend, scheinen mir insofern auf einem Mißverständnis zu beruhen, als ich mich in meiner Arbeit wohl kaum so ausgedrückt habe, als hätte ich geglaubt, das KÜSTERSche „Zwitterion“ als solches könne eine Wanderungsrichtung haben. Ich wiederhole daher meinen Gedankengang etwas ausführlicher.

Will man nach meiner Auffassung der Definition BREDIGS von amphoteren Elektrolyten Methylorange als solchen auffassen, so müssen in saurer Lösung sich doch Kationen, wenn auch vielleicht nur in ganz geringer Konzentration, bilden, welcher Annahme ja in der Arbeit WINKELBLECHS deutlich Ausdruck gegeben wird. Ich gebe die betreffende Stelle hier wieder:

„Auch BREDIG berücksichtigt diesen Befund von LUNGE und MARMIER“³ — daß Diamidoazobenzol ebenso mit roter Farbe auf Säuren reagiert wie Methylorange — „und gibt die Erklärung der Reaktion an dieser Gruppe sehr einfach dahin, daß die undissoziierte

¹ Vortrag vor der Elektrochem. Gesellschaft: „Über amphotere Elektrolyte und inneren Salze.“ *Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 34.

„Wenn ich hier noch daran erinnere, daß das Methylorange, das Kongorot u. s. w. solche amphotere Elektrolyte sind,“

² *Z. phys. Chem.* **36**, 550.

„In dem genannten Vortrage zeigte BREDIG, daß manche amphotere Stoffe eine wichtige Rolle spielen, sowie die in der Mafsanalyse verwendeten Indikatoren Methylorange und Kongorot.

³ *Zeitschr. angew. Chem.* **1897**, 3—4.

Base gelb, ihr Ion rot ist. Also auch die Rotfärbung beim Methylorange rührt von spurenhafter Salzbildung der Amidogruppe mit Säuren her.“

Da die verschiedenen elektrisch neutralen Formen: Zwitterion, inneres Salz, undissoziierte Säure, Ammoniumhydrat beim Gleichgewicht stets in proportionalen Mengen auftreten, so ist irgend welche Entscheidung durch Gleichgewichtsbestimmungen (Leitfähigkeits-, Gefrierpunkts-, Löslichkeitsbestimmungen u. s. w.) zwischen der der einen oder anderen Annahme absolut unmöglich, jeder diesbezügliche Versuch nur ein Streit um Worte.

Die Frage, die ich mir stellte, war die folgende: Mit Hilfe von WINKELBLECHS Leitfähigkeitsmessungen ließen sich die in nur geringer Konzentration eventuell auftretenden Kationen nicht konstatieren; kann man sie nicht vielleicht doch noch mit Hilfe von Überführungsversuchen nachweisen?

Bezeichnen wir das Anion der Methylorangesäuren mit R' , die undissoziierte Säure mit RH , so können sich nach meiner Auffassung der BREDIGSchen Definition von amphoteren Elektrolyten in stark saurer Lösung Kationen nur durch Anlagerung von H -Ionen an das KÜSTERSche Zwitterion nach der Gleichung:

bilden.¹ Über die Farbe solcher Kationen läßt sich a priori nichts aussagen; indes würde, selbst wenn sie farblos wären, trotzdem eine Verschiebung der gefärbten Grenzfläche eintreten. Denn in dem Maße, als das ungefärbte Kation in die methylorangefreie Lösung¹ unter dem Einfluß des Potentialgefälles gelangte, müßte es sich nach der Gleichung:

wieder spalten.

Die Grenzschicht würde sich also so fortbewegen, als ob ein rotgefärbtes Kation vorhanden wäre. Wir haben also hier den Fall, daß ein elektrisch neutraler Stoff eine Wanderungsrichtung hat. Genau dasselbe gilt ja auch mutatis mutandis für den nicht dissoziierten Anteil eines beliebigen Elektrolyten.

¹ Im Texte meiner Arbeit S. 92, Z. 2 v. u. heißt es irrtümlich „verdünnte Säure“ statt verdünnte Lösung.

Ich benütze die Gelegenheit noch einige andere Fehler richtig zu stellen: Seite 92, Z. 18 v. u. soll es heißen OH -Ionen statt H -Ionen und umgekehrt.

Seite 93, Z. 13 v. o. „Rhodanammonlösung“ statt „Kathodenammonlösung“.

Herr Prof. LUTHER machte mich gelegentlich darauf aufmerksam, daß vielleicht auch die Wanderung der Kolloide zum Teil auf einem derartigen Gleichgewicht:

beruht.

Die negativen Resultate meiner Versuche stimmen also vollends mit denen WINKELBLECHS darin überein, daß sich in saurer Lösung keine aktuellen Kationen gebildet hatten. Eine virtuelle Kationenbildung nach den Gleichungen:

kann wohl kaum in Frage gezogen werden.

Meine Versuche fußten auf der früher ausgesprochenen Ansicht des Herrn BREDIG über amphotere Elektrolyte, sowie ich sie nach der durchaus nicht ganz präzisen Ausdrucksweise in seinem Vortrag¹ und in der Arbeit von WINKELBLECH² verstanden und oben ausgeführt habe.

Neuerdings erklärt Herr BREDIG in seiner Antwort an mich, „daß hier die basische Funktion der Methyloangesäure 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 in das gelbe Sulfonsäureanion $(\text{CH}_3)_2\text{NRSO}_3'$ betätigt, so entsteht eben dadurch nur das KÜSTERSche Zwitterion $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NRSO}_3'$“ Diese neue Auffassung des Herrn BREDIG deckt sich also vollständig mit der seit langem von KÜSTER ausgesprochenen. Es muß also Herr BREDIG seine frühere Ansicht, auf deren Grund ich meine Versuche ausführte, geändert haben oder erscheint eine Stelle bei WINKELBLECH³ etwas unverständlich, die ich wörtlich anführe: „Es liegt also wohl kein Grund vor, bei der Methyloangesäure die besondere Annahme KÜSTERS zu machen; vielmehr sprechen verschiedene Tatsachen gegen deren Richtigkeit.“

Jedenfalls wäre es im Interesse des Verständnisses der BREDIGschen Definition der amphoteren Elektrolyte, wenn Herr BREDIG

¹ l. c.

² l. c.

³ l. c. S. 574.

gelegentlich einmal mitteilte, ob er seiner jetzigen Ansicht 1. aktuelle Kationen- und Anionenbildung als Kriterium der amphoteren Elektrolyte auffasse und 2. Methylorange nunmehr als einen solchen ansehe.

Bezüglich des Zusammenhanges der stärkeren basischen Dissoziation mit der stärkeren Säuredissoziation bei amphoteren Elektrolyten habe ich zwar nicht — wie Herr BREDIG schreibt — gesagt, daß es so sein müsse, sondern nur, daß es so ist, gebe aber gerne zu, daß ich mich hätte noch etwas vorsichtiger dahin ausdrücken sollen, daß es ziemlich häufig in etwa mehr als der Hälfte der untersuchten Fälle so ist.

Im zweiten Teil seiner Ausführungen bespricht Herr BREDIG zunächst sehr ausführlich eine vermeintliche Fehlerquelle meiner Überführungsversuche mit alkalischen Chromoxyd- und Zinkoxydlösungen und warnt vor der Gefahr, aus einer einzigen physikochemischen Methode Schlüsse ziehen zu wollen. Auch ich bin im allgemeinen vollständig derselben Meinung wie Herr BREDIG; nicht aber dann, wenn es sich um die Bestimmung der elektrolytischen Überführungsrichtung eines Stoffes handelt: denn das Vorzeichen eines Ions ist ja einzig und allein eben durch die Wanderungsrichtung definiert. Wenn ich z. B. FEHLINGSche Lösung zwischen zwei alkalische Tartratlösungen schalte und eine Verschiebung der blauen Färbung nach der Anode beobachtet, wenn ich ferner weiß, daß die blaue Färbung an die Anwesenheit von Kupfer gebunden ist, und wenn ich endlich konstatiert habe, daß der blau gefärbte Bestandteil kein Kolloid ist, so kann ich aus diesem **einen** qualitativen Überführungsversuch schließen, daß die Existenz von Cu-Anionen ausgeschlossen ist: In der FEHLINGSchen Lösung ist Kupfer wenigstens zum Teil Bestandteil eines Anions.

Ein einzig richtig ausgeführter qualitativer Überführungsversuch muß daher für die Bestimmung des Vorzeichens eines Ions genügen, und kann unter Umständen auch entscheidend sein für die Konstitutionsbestimmung des fraglichen Stoffes.

Herr BREDIG erwähnt weiter, Herr C. DITTRICH¹ und Herr T. CALVERT² hätten sich auch schon der von mir benützten qualitativen Überführungsmethode bedient, „aber nur zur Bestätigung

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

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

und Illustrierung von Tatsachen, die bereits durch andere Methoden ermittelt waren.“

Doch gerade Herr CALVERT mißt einem qualitativen Überführungsversuch entscheidende, — nicht bestätigende — Bedeutung zu,¹ er steht also in der Theorie auf demselben Standpunkte, den Herr BREDIG irrtümlicherweise mir zuschreibt. Die experimentelle Anordnung seiner Versuche ist durchaus nicht als einwandfrei zu bezeichnen oder gar — wie dies Herr BREDIG tut — als mustergültig hinzustellen. Herr CALVERT erbringt nämlich nicht den Nachweis, daß etwaige Kataphorese das Resultat seiner Versuche nicht beeinflusst habe, zumal er dieselben mit Agarlösung ausführte, die ja — wie H. MORSE fand² — besonders der Kataphorese unterliegt.

Das Gleiche gilt mutatis mutandis auch von den Versuchen von DITTRICH, der teilweise bei der Bestimmung der Wanderungsrichtung von Uranylsalzen Membranen von Pergamentpapier anwendete, ohne das Nichteintreten eventueller kataphoretischer Einflüsse zu erwähnen. Was im Besonderen die Ausführung meiner Überführungsversuche mit alkalischen Chromoxyd- und Zinkoxydlösungen betrifft, so habe ich zwei Gründe in meiner Arbeit seinerzeit ausführlich erwähnt, welche die von Herrn BREDIG angenommene Möglichkeit, daß es sich bei mir um eine kataphoretische Überführung von Kolloiden handelt, äußerst unwahrscheinlich machen:

1. Die Größenordnung der von mir beobachteten Verschiebung war unverhältnismäßig viel bedeutender, als sie bei gleichem Potentialgefälle für Kolloide je zu beobachten war. Auch F. W. COTTRELL³ fand, daß die Diffusion in alkalischen Zinkoxydlösungen, falls sie kolloidale wären, entsprechend anderen Kolloiden eine bedeutend geringere als die beobachtete hätte sein müssen;

2. habe ich — was Herr BREDIG — übersehen zu haben scheint — den entscheidenden Versuch gemacht, das Chromoxyd im Gegen-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **38**, 535. Ich gebe die betreffende Stelle wörtlich wieder:

„Die Leitfähigkeitsmessungen haben die Existenz eines neuen Anions höchst wahrscheinlich gemacht. Dies wird aber erst durch den Nachweis einer Wanderung des Hyperoxyds entgegen der positiven Stromrichtung vollständig sicher gestellt,

² *Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 729.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 419.

satz zu den Befunden von HERZ und FISCHER¹ bei richtiger Versuchsanordnung, d. h. gegen verdünntes Alkali statt gegen Wasser durch Pergament dialysiert, also wenigstens teilweise nicht kolloidal gelöst ist.

Auch bei Zinkoxyd habe ich mich überzeugt, daß es dialysiert, es aber unterlassen, dieses Resultat anzuführen.

Mit Rücksicht auf das Gesagte halte ich daher qualitative Überführungsversuche, ohne ihren Wert irgendwie zu überschätzen, doch für etwas mehr als „ganz hübsche Vorlesungsversuche“.

¹ *Z. anorg. Chem.* **31**, 352.

Clausthal, Chemisches Institut der Bergakademie, März 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1903.