

Von alledem bringt der Bericht in der Bundeszeitung kein Wort. Ich fügte aber hinzu — und jetzt kommt die Stelle, worüber sie berichtet, aber leider falsch —, daß in einer Zeit, wo alle Welt sich organisiert, ich wohl verstehen könne, daß auch die technischen Beamten nicht zurückbleiben wollten. Mir sei auch jede Organisation sympathisch, solange sie sachlich bleibe, keine entstellten und gehässigen Schilderungen der Zustände gebe und keine übertriebenen und unerfüllbaren Forderungen aufstelle. Organisationen, die Maß halten, werden in letzter Linie dem Frieden dienen. Ergehen sie sich aber in falschen Darstellungen und Übertreibungen, verlangen sie Un erfüllbares, — Würfe, von denen ich auch Herrn Prof. Hummels Darlegungen trotz ihrer im allgemeinen maßvollen Form nicht ganz freisprechen konnte — so dienen sie dem Unfrieden, nützen niemand und schädigen nur sich und andere.

Damit schloß ich und von „einem Appell an die anwesenden Privatbeamten, dem Bunde beizutreten“, ist selbstverständlich gar keine Rede gewesen. Im Gegenteil wird jeder, der ein wenig zwischen den Zeilen liest, nur eine leise Warnung heraushören vor einem Bunde, der Übertreibungen nicht von sich fern zu halten weiß; und wenn ich eine solche Warnung am genannten Abend nicht laut aussprach, sondern nur andeutete, so geschah das aus begreiflicher Rücksicht auf eine Versammlung, in der man soeben erst mit Ausdrücken höchster Achtung vom Verein deutscher Chemiker gesprochen und von dem Austritt aus ihm abgeraten hatte. Daß jetzt auch das Bundesorgan trotz des Beifalles, den gerade meine Schlußausführungen in der Versammlung gefunden haben, sich nicht scheut, einen entstellten Bericht darüber zu bringen, kann mich in meiner ablehnenden Haltung gegen den Bund technisch-industrieller Beamten nur bestärken. Nach wie vor bin ich der Meinung, daß die Chemiker die Hebung ihres Standes am sichersten erreichen werden im Rahmen ihrer eigenen Organisation, des „Vereins deutscher Chemiker“.

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.)

Schluß von S. 191.

II.

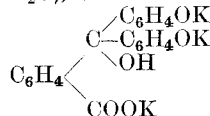
Das Verhalten des Phenolphthaleins gegen Alkalilaugen höherer Konzentration wurde zum größten Teil bereits von A. v. Baeyer in einer im Jahre 1880 veröffentlichten Arbeit charakterisiert. So wird u. a. dort angeführt⁹⁴⁾:

⁹⁴⁾ Liebigs Ann. **202**, 73. (1880.)

„Das Phenolphthalein ist eine sehr schwache Säure und gibt nicht gut charakterisierte Salze⁹⁵⁾. Die ätzenden und kohlensäuren Alkalien lösen das Phenolphthalein mit Leichtigkeit. Die Lösung ist in konz. Zustände in dicken Schichten rot, in dünnen violett durchsichtig; sehr stark verdünnt zeigt sie einen dunklen Absorptionsstreifen im Grün an der Grenze des Gelb. Überschuß an Kali- oder Natronlauge entfärbt die Lösung beim Stehen, indem das Rot durch Violett hindurchgeht; Zusatz von Säuren oder Erwärmen stellt die Farbe wieder her“.

Daseben erwähnte Verhalten des Phenolphthaleins wird fast wörtlich in den Werken von Schultz⁹⁶⁾ (1886 bzw. 1900) und Roscoe-Schorlemmer⁹⁷⁾ (1896) wiedergegeben, und in manchen Hand- und Lehrbüchern, wie z. B. in denen von Fehling⁹⁸⁾ (1890), Beilstein⁹⁹⁾ (1896), Meyer-Jakobson¹⁰⁰⁾ (1901), Vaubel¹⁰¹⁾ (1902) wird ein Teil der obigen Angabe berücksichtigt, nämlich „daß durch Alkali im Überschuß die Lösung entfärbt wird“. Trotzdem scheint bereits das Verhalten an und für sich — von den verschiedenen Ansichten, die dasselbe zu erklären versuchen, ganz abgesehen — nur wenig bekannt zu sein.

Nach A. v. Baeyer ist die Entfärbung der rotgefärbten alkalischen Phenolphthaleinlösung durch überschüssige Alkalilauge durch eine Sprengung des Laktoringes unter Bildung von Salzen der Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure ($C_{20}H_{16}O_5 = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$), z. B. des Kaliumsalzes:



zu erklären¹⁰²⁾.

⁹⁵⁾ Hier möge noch auf die Einteilung der Indikatoren von F. Glaser (Pharm. Centr. **39**, 764 (1898); Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **2**, 61 (1899); Z. anal. Chem. **38**, 273 (1899) und sein bereits genanntes Werk, S. 4) verwiesen werden, nach welcher dieselben auf Grund ihrer chemischen Konstitution in drei Gruppen geordnet werden. Vgl. auch den Vorschlag von Julius Wagner (Z. anorg. Chem. **27**, 138 [1901]), die Indikatoren nach der Art der Ionenbildung einzuteilen. Siehe hierüber auch Glaser, Z. anal. Chem. **41**, 36 (1902).

⁹⁶⁾ Die Chemie des Steinkohlenteers, Bd. 1, S. 801 bzw. III. Aufl., Bd. 1, S. 296.

⁹⁷⁾ Ausführl. Lehrb. d. Chem., 3. Teil, Bd. 5, 982.

⁹⁸⁾ Neues Handwörterbuch d. Chem., Bd. 5, 497.

⁹⁹⁾ Handb. d. org. Chem., Bd. 2, 1982.

¹⁰⁰⁾ Lehrb. d. org. Chem., Bd. II, 2. Teil, 1. Abtlg. S. 156 u. 170.

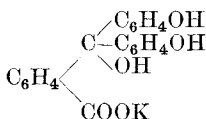
¹⁰¹⁾ Die physik. u. chem. Methoden d. quant. Best. org. Verbindungen, Bd. 2, 69.

¹⁰²⁾ Vgl. a. Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen, V. Aufl. 1888, 872, im Gegensatz zur IX. und X. Aufl. (von R. Anschütz und G. Schroeter bearbeitet) 1901, Bd. 2, 443 oder 1905, Bd. 2, 485. Allerdings ist bekannt, daß in einer großen Anzahl von Fällen Laktone durch Alkali in entsprechende Oxy Säuren umgewandelt werden. Vgl. z. B. Richard Meyer und O. Spengler, Berl. Berichte **38**, 440 (1905).

Die Hydrolyse des Laktons unter Bildung der Oxyssäure dürften auch Hjelt¹⁰³⁾ (1903) und Friedlaender¹⁰⁴⁾ (1903) und viele andere Forscher für wahrscheinlich halten¹⁰⁵⁾.

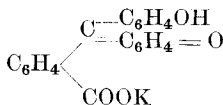
Ähnlich wie durch Erwärmen tritt nach v. Baeyer auch durch Zusatz von Säuren die Rotfärbung wieder ein.

Eine durch überschüssige Alkalilauge entfärbte Phenolphthaleinlösung kann aber, wie Green¹⁰⁶⁾ (1902) bzw. dieser und Perkin¹⁰⁷⁾ (1904) berichten, auch ohne Rückkehr der Färbung völlig neutralisiert werden, wenn man bei niedriger Temperatur vorsichtig mit verdünnter Essigsäure titriert¹⁰⁸⁾. Wird die farblose neutrale Lösung gekocht, so kehrt dagegen die rote Farbe in ihrer vollen Intensität wieder; gleichzeitig wird die Lösung alkalisch¹⁰⁹⁾. Der Punkt, bei welchem während des Titrierens mit Essigsäure die entfärbte Lösung neutral wird, entspricht nach Green und Perkin der Gegenwart des carbinolcarbonsauren Salzes:



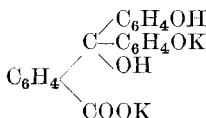
für den speziellen Fall der Anwendung von Kalilauge.

Dem rotfarbigen Kaliumsalz des Phenolphthaleins schreiben Green und Perkin die bereits mehrfach angeführte chinoidale Formel



zu.

Durch überschüssige Kalilauge soll nun das farbige chinoidale Salz in das farblose Carbinolsalz



(vgl. die erwähnte Ansicht von A. v. Baeyer) übergeführt werden. Dieses Carbinolsalz gibt nun, mit Essigsäure neutralisiert, das bereits genannte, gleichfalls farblose Carbinolsalz

¹⁰³⁾ loc. cit. 123.

¹⁰⁴⁾ Meyers Jahrb. d. Chem. **13**, 449, Fußnote 6.

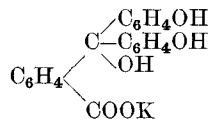
¹⁰⁵⁾ Vgl. indessen P. Rohland, Chem.-Ztg. **29**, 601 (1905).

¹⁰⁶⁾ Z. Farb- u. Textilchem. **1**, 413.

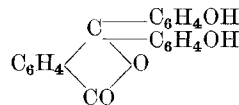
¹⁰⁷⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 50; konf. Chem. Centralbl. 1904, I, 1088. Vgl. auch die eingehende Kritik von R. Meyer und O. Spengler, Berl. Berichte **38**, 1318 (1905) und die dort ausgesprochene Ansicht, wie auch die neuesten Mitteilungen von A. G. Green und P. E. King, daselbst **39**, 2365 (1906).

¹⁰⁸⁾ Das Nichteintreten der Farbe unter diesen Umständen könnte auch anders gedeutet werden (siehe später).

¹⁰⁹⁾ Dies dürfte vielleicht auf eine Erhöhung der hydrolytischen Dissoziation des Alkaliacetats zurückgeführt werden können.

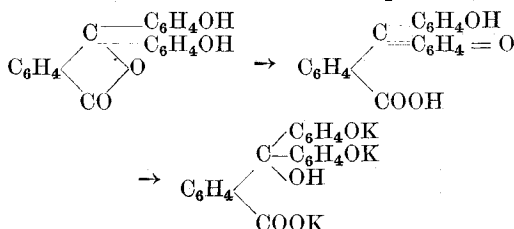


Beim Kochen dieses Salzes wird nun KOH freigemacht und das Laktone



gebildet, welches durch das frei gewordene Alkali sofort in das farbige Chinoidsalz umgewandelt wird¹¹⁰⁾.

Durch ähnliche Vorgänge will auch H. N. McCoy¹¹¹⁾ (1904), der die Ionisationskonstante des Phenolphthaleins bestimmt hat¹¹²⁾, dieses Verhalten charakterisieren. Nach McCoy beruht die Entfärbung auf der Bildung eines weißfarbigen Salzes (Carbinolderivat) aus dem roten Salze mit chinoider Struktur, welchem er den Charakter einer äußerst schwachen Säure zuspricht¹¹³⁾.



Nach den Untersuchungen von Hans Meyer (1899) kommt dagegen dem Phenolphthalein in neutraler und in entfärbter alkalischer Lösung die laktoide Struktur zu.

* * *

Es war nun an der Zeit, die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, welche bisher eine Fülle von ungezwungenen Erklärungen zutage förderte, auch für die Erklärung dieses Verhaltens heranzuziehen. Speziell für das Verhalten des Phenolphthaleins bzw. seiner rotgefärbten alkalischen Lösung gegen organische Lösungsmittel haben ja die Versuche von Ostwald, WaddeU, Richard Meyer, Rohland u. a. m. gezeigt, daß dasselbe im vollsten Einklange mit den Lehren der Dissoziationstheorie, demnach auch mit der Indikatorentheorie steht.

J. Herzig und Hans Meyer (1895) waren wohl die ersten, welche auch für das Verhalten des Phenolphthaleins gegen konz. Alkalilauge eine Erklärung im Sinne der Dissoziationstheorie zu geben versuchten.

In der bereits mehrfach genannten vorläufigen Mitteilung von Herzig und Hans

¹¹⁰⁾ Auf die Unwahrscheinlichkeit der intermittierenden Sprengungen des Laktonringes wurde von verschiedener Seite hingewiesen.

¹¹¹⁾ Amer. Chem. J. **31**, 503; konf. Chem. Centralbl. 1904, II, 149. Vgl. a. W. Fahrion, diese Z. **19**, 988 (1906).

¹¹²⁾ Vgl. a. E. Salm, Z. f. Elektrochem. **12**, 99 (1906).

¹¹³⁾ Letzteres stimmt nicht mit den Versuchsergebnissen Glasers überein.

Meyer ¹¹⁴⁾ wird angeführt, daß das „Verschwinden“ und „Wiederauftreten“ der Rotfärbung in konz. Alkalilauge: „auch durch vollständigen Rückgang der Dissoziation erklärt werden könnte“¹¹⁵⁾.

„Vorausgesetzt, daß die Ionisierung des Phenolphthaleins durch Erwärmen gefördert wird“¹¹⁶⁾, wäre damit — wie Herzig und Hans Meyer weiter bemerken — zugleich die merkwürdige von A. v. Baeyer beobachtete Tatsache erklärt, daß die durch einen Überschuß an Alkalientfärbte Lösung durch Erwärmen wieder gefärbt wird, und diese Färbung beim Erkalten wieder verschwindet¹¹⁷⁾.

Diese dem heutigen Stande unserer Kenntnisse so naheliegende Ansicht wurde bisher zur Erklärung dieses Verhaltens nicht wieder aufgegriffen, und wir finden sie auch nicht in den analytischen und physiko-chemischen Büchern gelegentlich der Besprechung der Indikatorentheorie vermerkt. In wie weit dieselbe durch Tatsachen unterstützt wird, ergibt sich aus dem Nachfolgenden.

In Unkenntnis des bereits vorhandenen Tatsachenmaterials wurden von mir, wie ich einleitend schon erwähnt habe, mehrere Versuche, betreffend das „Wiederauftreten“ der Rotfärbung (durch Erwärmen, Verdünnen der entfärbten Lösung usw.) der entfärbten alkalischen Lösung durchgeführt.

Ich war bei der Vornahme dieser Versuche vom Gedanken geleitet, eventuell eine weitere Stütze für die Indikatorentheorie finden zu können, und hielt mir vor Augen die von J. Waddell ¹¹⁸⁾ (1898) ausgesprochene Vermutung, „daß in allen Fällen abnormer Färbungen von Indikatorlösungen die Ursache in der Beeinflussung der elektrolytischen Dissoziation zu suchen ist“.

Meine ursprünglichen Versuche betrafen somit nur Untersuchungen über das Wiedereintreten der Färbung, und bestätigen die oben erwähnten Angaben von A. v. Baeyer, betreffend das diesbezügliche Verhalten des Phenolphthaleins.

¹¹⁴⁾ Berl. Berichte **28**, 3259 (1895).

¹¹⁵⁾ Von der „Zurückdrängung der Dissoziation“ wird bekanntlich in der analytischen Chemie vielfach Gebrauch gemacht (vgl. z. B. Ostwald, Wiss. Grundlagen der anal. Chem. 1901, 62, und Roloff, diese Z. **15**, 593 (1902); trotzdem scheint ihre Begründung nicht allgemein bekannt zu sein, da wir z. B. in dieser Z. **18**, 574 (1905) in einer im übrigen interessante Tatsachen zutage fördernden Arbeit, die auch Gegenstand einer Diskussion war, die Bemerkung finden: „Man vermag nämlich eine schwache alkalische Phenolphthaleinlösung durch Zusatz von Alkohol zu entfärben, d. h. es findet eine Ionisation des Phenolphthaleinkaliums statt!“

¹¹⁶⁾ Vgl. oben „Steigerung des Dissoziationsgrades mit der Temperatur“.

¹¹⁷⁾ Zurzeit als A. v. Baeyer (1880) die hier auftretenden Erscheinungen besprochen hatte, war es bekanntlich noch nicht möglich, die Dissoziationstheorie heranzuziehen.

¹¹⁸⁾ Chem. News **77**, 131; konf. Chem. Centralbl. 1898, I, 915.

In Fortsetzung dieser Versuche — deren nähere Beschreibung wohl unterbleiben muß — gelang es mir auch, einige weitere Beobachtungen zu machen, die, meines Wissens, bisher noch nicht veröffentlicht worden sind, und aus denen auch hervorgeht, daß das Verhalten der entfärbten alkalischen Lösungen beim Erwärmen bisher noch nicht genügend präzisiert wurde. (Dasselbe gilt, wie wir später sehen werden, auch für das Verhalten der entfärbten Lösungen beim Verdünnen mit Wasser.)

Es zeigte sich nämlich, daß unter besonderen Umständen, trotz anhaltenden Erwärmens der entfärbten alkalischen Lösung, eine Färbung der Lösung nicht eintritt.

Folgende Versuche führten zu dem genannten Schluß:

Es wurden je zwei Tropfen einer alkoholischen Phenolphthaleinlösung (wie dieselbe als Indikatorlösung benutzt wird) in mehrere Reagensgläser hineingebracht und dann in das erste mittels einer Einkubikzentimeterpipette nur jene Menge an Alkalilauge hoher Konzentration [vgl. P. Ferchlands Angaben¹¹⁹⁾ (1902)] hinzutropfen gelassen, die notwendig war, um die Rotfärbung zum Verschwinden zu bringen, in die folgenden das Zwei-, Drei-, Vier- und Mehrfache der ursprünglich angewandten Menge an Alkalilauge derselben Konzentration.

Schon bei schwachem Erwärmen der Lösung des Reagensglases I trat schwache Rotfärbung ein; bei den Lösungen im Reagensglas II und III trat erst in der Siedehitze eine schwächere Färbung auf (II intensiver als III), und in den anderen Reagensgläsern trat trotz andauernden Erhitzens überhaupt keine Färbung ein.

Wurden nun zu den Lösungen der letztgenannten Reagensgläser einige Tropfen Wasser hinzugefügt, so trat beim Erhitzen stets (mehr oder minder intensiv) die Rotfärbung wieder auf.

Diese Versuche zeigen, daß das „Eintreten der Rotfärbung“, der entfärbten alkalischen Lösung durch Erwärmen von der Menge der zugesetzten konz. Alkalilauge zur ursprünglichen rotgefärbten Phenolphthaleinlösung abhängig ist. Um nun dieses Verhalten mit der Indikatoren-Theorie in Zusammenhang zu bringen, könnte man sagen, daß die „Entfärbung“ der rotgefärbten Lösung auf einen „Dissoziationsrückgang“, das „Eintreten der Färbung“ auf eine „Steigerung der Dissoziation“ zurückzuführen sind. Unter Umständen — bei besonders hoher Konzentration der Lösung — wird also auch in der Wärme keine nennenswerte Steigerung der Dissoziation stattfinden können, und daher trotz Erwärmens die Farbe nicht wiederkehren.

Ich habe dann in derselben Weise eine große Anzahl von Versuchen durchgeführt, bei welchen Alkalilauge verschiedener Konzentration (25—50%) hinzugefügt wurde, und es zeigte sich auch hier, daß der niederen oder höheren Konzentration der entfärbten Lösung auch „Eintreten“ bzw. „Nicht-eintreten“ der Färbung entsprechen.

Durch die Hydratationstheorie, wie auch durch die von Green und Perkin dargelegte Theorie

¹¹⁹⁾ Z. anorg. Chem. **30**, 130. (1902).

läßt sich für das „Ein- und Nicht eintreten“ der Rotfärbung beim Erwärmen der alkalisch entfärbten Phenolphthaleinlösung keine besonders befriedigende Erklärung geben.

Es ist nicht ersichtlich, falls tatsächlich der Entfärbungs- und Färbungsprozeß auf die Bildung verschiedener Verbindungen zurückgeführt werden soll, warum bei einem etwas größeren Überschuß an Kalilauge die sonst beim Erwärmen auftretende Rotfärbung nicht mehr eintritt, und eine Erklärung für das Auftreten der Rotfärbung ist bereits nicht mehr leicht zu geben.

Vielleicht ist schließlich auch der Hinweis am Platze, daß die erforderliche Menge an KOH, die zum Entfärben der Lösung benötigt wird, eine sehr große ist.

A. v. B a e y e r hat weiter auch auf die Tatsache hingewiesen, daß durch Zusatz von Säuren — ähnlich wie beim Erwärmen — die entfärbte alkalische Phenolphthaleinlösung sich wieder färbt.

Hierüber ist nun zu bemerken, daß die Färbung beim Zusatz von Säure des öfteren nur eine vorübergehende ist. Fügt man z. B. zu einer entfärbten Lösung, wie sie oben im Reagensglas I vorhanden war, einen Tropfen konz. Salz- oder Schwefelsäure hinzu, so tritt an der Berührungsstelle zwischen der Lösung und der Säure eine Rotfärbung auf, die aber sofort wieder verschwindet. Werden mehrere Tropfen hinzugesetzt — selbstverständlich darf die Lösung nicht sauer werden —, so hält die eintretende Färbung eine längere Zeit an, verschwindet aber in den meisten Fällen beim Erkalten.

Ich glaube, daß das Eintreten der Färbung in diesem Falle hauptsächlich ebenfalls durch Wärmewirkung hervorgerufen wird. Fügt man nun einen Tropfen konz. Säure hinzu, so wird durch die entwickelte Wärme nur die Berührungsstelle erhitzt und daher verschwindet die Färbung sofort, während eine größere Menge konz. Säure die Temperatur der Säure bedeutend erhöht. Bei gewöhnlicher Temperatur verschwindet die Färbung vollkommen oder bleibt nur in geringem Maße bestehen¹²⁰⁾.

G r e e n hält die Deutung der Färbungserscheinungen der entfärbten alkalischen Phenolphthaleinlösungen als Ionenphänomene für kaum zulässig¹²¹⁾, aber gerade die Angaben von G r e e n und P e r k i n (s. o.), „daß eine durch überschüssige Alkalilauge entfärbte Lösung von Phenolphthalein ohne Rückkehr der Färbung völlig neutralisiert werden kann, wenn man bei niedriger Temperatur vorsichtig mit verdünnter Essigsäure titriert“, lassen eine Deutung im Sinne der Dissoziationstheorie zu, wenn man das von mir oben angeführte Verhalten gegen Säuren berücksichtigt.

¹²⁰⁾ Allerdings ist hier der Fall komplizierter als beim Erwärmen, da durch Neutralisation eine Dissoziationssteigerung des Phenolphthaleinsalzes hervorgerufen wird. Ferner spielt bei Anwendung verdünnter Säuren auch die Verdünnung mit.

¹²¹⁾ Z. Farb- u. Textilchem. **1**, 413 (1902). Nach G r e e n und P e r k i n (1904) bzw. G r e e n und K i n g (1906) darf eine Dissoziation in Ionen nicht als die einzige Ursache für das Auftreten der Färbung herangezogen werden.

Untersuchungen von E. L. Nichols und E. Meritt¹²²⁾ (1904), haben erwiesen, und dies sei hier nebenbei erwähnt, daß die rote Färbung einer verdünnten alkalischen Phenolphthaleinlösung beim Gefrieren verschwindet — ein besonderer Beweis, daß die rote Farbe auf einer Ionenfärbung beruht.

In allen jenen Fällen, wo eine Entfärbung der rotgefärbten alkalischen Phenolphthaleinlösung stattfindet, sei es z. B. bei Anwendung verdünnter Alkalilaugen bei niedriger Temperatur, oder bei solchen von hoher Konzentration bei normaler Temperatur, könnte man diese Erscheinung nach dem bisher erwähnten Verhalten auf einen Dissoziationsrückgang zurückführen. Erhöhung der Temperatur, im ersten Falle nur bis auf die Normaltemperatur, bei entfärbten konz. Lösungen bis zur Siedehitze, verursacht eine entsprechende Dissoziationserhöhung und ruft somit die Rotfärbung wieder hervor. —

Wie bereits bemerkt, haben meine Versuche — im Gegensatz zu den Behauptungen von G l a s s e r und anderen — ergeben, daß durch Verdünnen der konz. entfärbten alkalischen Phenolphthaleinlösung mit Wasser die Rotfärbung wieder zum Vorschein kommt.

Diese von verschiedener Seite übersehene Erscheinung findet man beispielsweise in V. v. R i c h t e r s Chemie der Kohlenstoffverbindungen 1888 verzeichnet¹²³⁾. Ferner wird sie in verschiedenen Experimentalarbeiten, so z. B. in denen von A. F u c h s¹²⁴⁾ (1895), G. D o y e r v a n C l e e f¹²⁵⁾ (1901) u. a. angeführt.

In der bereits genannten Arbeit von P. R o h l a n d¹²⁶⁾ (1905), betitelt: „Über einige neue Anwendungen der physikalisch-chemischen Theorien auf organische Vorgänge“, übt R o h l a n d Kritik über die „chromophore Indikatorentheorie“ (s. o. die Ansicht von S t i e g l i t z) und gibt eine Erklärung über das Verhalten der entfärbten alkalischen Phenolphthaleinlösungen beim Verdünnen mit Wasser, aus welcher hervorgeht, daß dieses Verhalten mit der Indikatorentheorie im Einklange steht und daß nach R o h l a n d der Dissoziationsrückgang bzw. die Dissoziationssteigerung die einzige Ursache für die auftretenden Erscheinungen bildet.

Ähnlich wie im obigen Falle beim Erwärmen

¹²²⁾ B o l t z m a n n Festschrift 1904, 890; Chem. Centralbl. 1904, I, 1426. Ferner hat R a o u l t P i c t e t im Jahre 1892 (Compt. r. d. Acad. d. sciences **115**, 814, konf. Jahresb. d. Chem. 1892, 96) festgestellt, daß Phenolphthalein von Kalihydrat unterhalb — 100° nicht rotgefärbt wird, und daß bei langsamem Erwärmen die Farbe dann plötzlich erscheint.

¹²³⁾ Fünfte Neubearbeitete Auflage. (1888.) In der zweiten Auflage 1880 z. B. wird dieses Verhalten noch nicht angeführt. Die Originalabhandlung, die das Verhalten beschreibt, konnte ich bisher nicht eruieren, oder dies wurde vielleicht in einer der bereits zitierten Abhandlungen übersehen.

¹²⁴⁾ A. F u c h s, Zur Kenntnis des Phenolphthaleins. Inaug. Diss., Univ. Erlangen. (Mitteilung aus dem Labor. von Otto Fischer) 1896, 7.

¹²⁵⁾ Recueil trav. chim. Pays-Bas **20**, 189; Chem. Centralbl. 1901, II, 259.

¹²⁶⁾ Chem.-Ztg. **29**, 599, spez. 603 (1905).

wird hier durch Verdünnen mit Wasser eine Dissoziationssteigerung hervorgerufen. Allerdings liegen hier die Verhältnisse einfacher, und ein Wiedereintreten der Rotfärbung konnte eher vorhergesagt werden¹²⁷⁾. Beim Erwärmen kommt ja unter anderem das von vornherein nicht bekannte Verhalten des Temperaturkoeffizienten in Betracht, und deshalb haben Herzig und Hans Meyer die von ihnen gegebene Erklärung „mit Vorbehalt“ mitgeteilt.

Das Verhalten der entfärbten alkalischen Phenolphthaleinlösungen beim Verdünnen mit Wasser ist aber ebenfalls durch die diesbezüglich gemachten Angaben nicht genügend charakterisiert. Es tritt auch hier, wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugen konnte, unter besonderen Umständen keine Rotfärbung ein. Dies darf aber nicht im Sinne Glasers auf eine völlige Zerstörung des Moleküls gedeutet werden.

Bringt man in eine größere Anzahl von Reagensgläsern je zwei Tropfen der alkoholischen Phenolphthaleinlösung und fügt in eines nur die zum Entfärben notwendige Menge an konz. Alkalilauge und in die folgenden das Zwei-, Drei-, Vier- und Mehrfache der zuerst angewandten Menge an Alkalilauge (von derselben Konzentration), so tritt beim Verdünnen der Lösungen mit der gleichen Menge Wasser (z. B. Vollfüllen des Reagensglases) dieselbe Erscheinung ein, wie sie bei den Versuchen durch „Erwärmen“ geschildert wurde.

Im Reagensglase I, welches nur die notwendige Menge an Alkalilauge enthielt, tritt sofort eine schwache Färbung ein; die mit der zwei-, drei- und vierfachen Menge an Alkalilauge versehenen Lösungen färben sich nach geraumer Zeit — und zwar läßt sich die Färbung derselben kolorimetrisch beurteilen: II intensiver als III und diese intensiver als IV —, während bei den weiteren Lösungen bei dieser Konzentration die Farbe überhaupt nicht mehr zum Vorschein kommt. Fügt man zu den letzteren 100–200 ccm Wasser hinzu, eventuell noch mehr, so tritt nach kurzer Zeit auch hier eine sehr schwache — der großen Verdünnung der Lösung entsprechende — Rotfärbung auf. In sämtlichen Fällen steigt die Intensität der Farbe mit der Temperatur.

Aus diesen Versuchen könnte man wieder den Schluß ziehen, daß das Wiedereintreten der Rotfärbung von der Erhöhung der Dissoziation abhängt, und es wäre somit das Verhalten der alkalischen entfärbten Phenolphthaleinlösungen beim „Erwärmen“ und beim „Verdünnen“ auf dieselbe Ursache zurückzuführen.

Aus den Versuchen geht auch hervor, daß unter besonderen Umständen, nämlich bei ungenügender Verdünnung der entfärbten alkalischen Phenolphthaleinlösung keine Färbung auftritt, und auf

einen solchen Versuch ist vielleicht die Angabe von Glaser zurückzuführen.

* * *

Durch die beschriebenen Versuche und das sich daraus ergebende Verhalten der entfärbten alkalischen Phenolphthaleinlösung beim Erwärmen, bei Zusatz einer zur vollständigen Neutralisation ungenügenden Menge einer Säure, besonders das Verhalten gegen Säuren verschiedener Konzentration, wie auch das Verhalten beim Verdünnen der entfärbten Lösung mit Wasser ließe sich wohl die von Herzig und Hans Meyer (im Jahre 1895) ausgesprochene Vermutung (s. o.) als bestätigt betrachten.

Um nun die Deutung der obigen Versuchsergebnisse genau zu prüfen, wurden zur Kontrolle noch weitere Versuche angestellt. Letztere ergaben nun, daß die besprochenen Erscheinungen nicht auf Dissoziationsercheinungen allein zurückgeführt werden können, sondern, daß unzweifelhaft hier noch andere Momente mitspielen müssen.

Außer konzentrierter Kali- oder Natronlauge zeigt auch eine gesättigte Lithiumhydroxydlösung ein ähnliches Verhalten. Man erzielt hierbei keine vollständige Farblosigkeit, sondern es bleibt eine schwache Rotfärbung, die aber beim Erwärmen usw. viel intensiver wird. Alkalisalze dagegen zeigen nicht das oben beschriebene Verhalten, da, wie Versuche zeigten, wässrige Lösungen (verschiedener Konzentration) einiger in Wasser ein großes Lösungsvermögen besitzenden Salze keine Entfärbung hervorriefen¹²⁸⁾.

Es war ferner auffallend, daß beim Verdünnen einer entfärbten alkalischen Lösung mit Wasser nur eine sehr schwache Färbung zunächst auftritt. Ursprünglich wurde dies auf die entsprechende große Verdünnung zurückgeführt; Parallelversuche erwiesen aber, daß eine Alkalilauge derselben Konzentration und Menge — wie sie durch Verdünnen erhalten wurde — viel intensiver gefärbt war. Erst nach einigen Stunden erscheinen beide Lösungen annähernd gleich intensiv gefärbt. Je größer die angewandte Menge an Phenolphthalein, desto besser läßt sich der zuerst eintretende Unterschied der Farbenintensitäten wahrnehmen. So z. B. ist dies der Fall, wenn Versuche im gleichen Sinne mit konzentrierter Lauge und festem Phenolphthalein durchgeführt werden.

Erwärmt man die nachträglich verdünnte entfärbte alkalische Phenolphthaleinlösung nahezu zum Sieden, so tritt ein den entsprechenden Parallelversuchen mit verdünnter Lauge ähnlicher Farbenton auf.

Dieses Verhalten kann nicht einzig und allein durch Dissoziationsercheinungen gedeutet werden, da ja nach Entfärbungen, die nur auf Ionisationsercheinungen beruhen, die Färbungen beim Verdünnen praktisch sofort mit der der Verdünnung entsprechenden Intensität auftreten. Die höhere Farbenintensität durch Temperaturerhöhung wie überhaupt das Auftreten der Rotfärbung beim Verdünnen wird allerdings (qualitativ) auf einer Dissoziationserhöhung beruhen.

Durch die vorliegende Arbeit beabsichtigte ich, wie bereits aus dem Titel hervorgeht, Betrachtungen über das Verhalten von Phenolphthalein

¹²⁷⁾ Aus diesem Grunde dürfte ja auch Glaser Verdünnungsversuche angestellt haben.

¹²⁸⁾ Gesättigte Kaliumjodidlösungen zeigen zwar ein ähnliches Verhalten wie gesättigte Lithiumhydroxydlösungen; aus dem sonstigen Verhalten der durch Kaliumjodid nahezu entfärbten Lösungen läßt sich aber nicht schließen, ob diese Erscheinung auf dieselbe Ursache, wie oben bei der Entfärbung durch Basen, zurückgeführt werden kann.

gegen Alkalilaugen höherer Konzentration anzustellen, und aus meinen bisherigen Versuchen ergibt sich, daß dieses Verhalten durch die Dissoziationstheorie allein nicht in befriedigender Weise gedeutet werden kann. Obwohl bereits mäßig verdünnte Lösungen von Alkalihydroxyden (z. B. 5%) die Entfärbungserscheinungen zeigen, wurden bei den Versuchen stets Alkalilaugen höherer Konzentration (für Kalilauge 25–50%) verwendet. Weitere, systematisch durchgeführte, Versuche, die event. eine theoretische Erklärung der sich hier abspielenden Vorgänge ergeben werden, sind im Gange.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, daß die Entfärbung der rotgefärbten Phenolphthaleinlösung bei Gegenwart von überschüssiger konz. Alkalilauge auch vom praktischen Standpunkte für den Analytiker von Interesse ist, da nach diesem Resultat konz. Alkalilaugen nicht ohne vorhergehende Verdünnung mit Wasser titriert werden dürfen. Hierauf wurde insbesondere von F. P. Treadwell aufmerksam gemacht.

Abgekürzte Vakuummeter mit wiederherstellbarer Leere

(für die gewöhnlichen Laboratoriumszwecke).

Von Dr. LEO UBBELOHDE.

(Eingeg. 16. 8. 1906.)

Im vor. Jahrgang dieser Zeitschrift S. 756 beschrieb ich schon ein abgekürztes Manometer mit wiederherstellbarer Leere über dem einen Schenkel. Die dort beschriebene Vorrichtung ist jedoch nur bei sehr kleinen Drucken, wie sie bei Benutzung von ebenda beschriebenen Quecksilberluftpumpen usw. vorkommen, verwendbar.

Von mehreren Seiten wurde mir aber nahegelegt, das abgekürzte Manometer mit wiederherstellbarer Luftleere auch für weniger tiefe Leere, z. B. bei Vakuumdestillationen unter Benutzung von Wasserstrahl-

pumpen usw. einzurichten. Zwei

dementsprechende Apparate zeigen Fig. 1, 2 und 3.

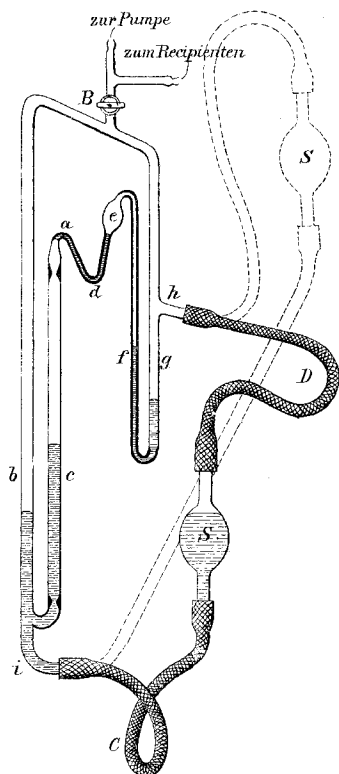


Fig. 1.

Das Glasrohr b (s. Fig. 1) geht über in das mit Einschnürungen versehene Glasrohr c, daran schließt sich die Kapillare d, die Kugel e, ferner die Kapillare f und das Rohr g, welches wieder in das Rohr b übergeht. Bei i schließt sich der Gummischlauch C

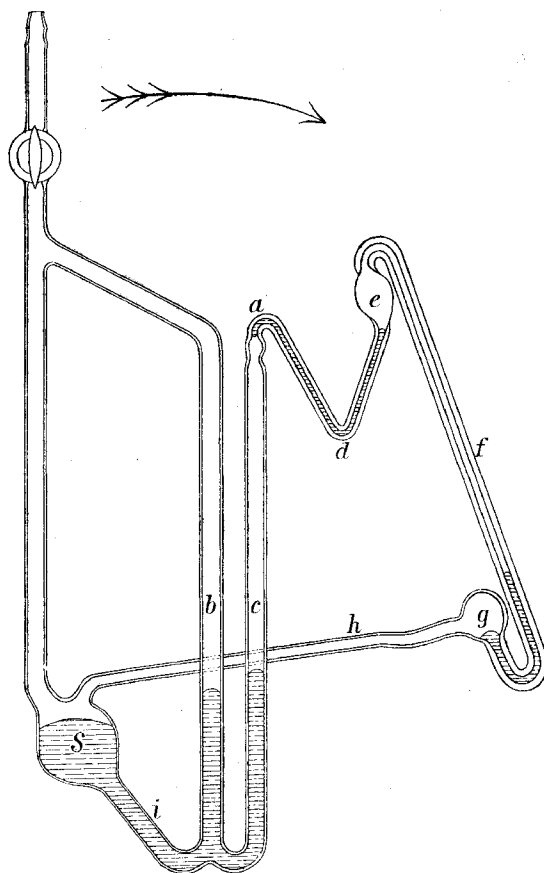


Fig. 2.

mit dem beiderseits offenen Glasgefäß s an, welches auf der anderen Seite mittels des Schlauches D mit dem Rohre g durch den Stutzen h verbunden ist. Die horizontale Schraffur bezeichnet die Quecksilberfüllung des Apparates.

Herstellung der Luftleere. Man denke sich das Quecksilber aus den Rohren g, f und d zunächst entfernt und mit der Hauptmenge in b, c und s vereinigt. Wird der Apparat mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, so bleibt das Quecksilber in den Teilen b, c und s in Ruhe und steht überall gleich hoch. Hebt man nunmehr das Gefäß s bis zu der durch unterbrochene Linien angegebenen Höhe, so steigt das Quecksilber in den Rohren b und c empor, füllt die Kapillare d, die Kugel e an und tritt auch in f und g ein. Senkt man darauf das Gefäß s wieder, so reißt das Quecksilber bei d ab, wodurch im Rohr c ein Torricellisches Vakuum entsteht. Das Quecksilber in den Rohren d, f und g fließt etwa so weit zurück, wie in der Fig. 1 gezeichnet ist.

Das Vakuum in c ist nun noch nicht äußerst tief, da die an den Wandungen des Rohres c verdichtete Luftschicht erst nach und nach verdampft. Hebt man das Gefäß s wieder, so wird deshalb noch eine kleine Luftblase durch d nach c übergetrieben. Wiederholt man das Heben und Sen-