

Dann wurde die harte, gelbbraune Schmelze mit Alkohol herausgelöst und von wenig ungelöster Substanz abfiltriert. Der Alkohol wurde bis auf wenige ccm eingengt, mit warmer verd. Salzsäure versetzt und nach einigem Stehen von dem abgeschiedenen Bodensatz abfiltriert. Der Rückstand wog 1.0 g und gab nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Prismen, die bei 169—170° schmolzen.

0.1254 g Sbst.: 0.3952 g CO<sub>2</sub>, 0.0729 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 86.13, H 6.12. Gef. C 85.94, H 6.50.

Danach lag das *ms*-Dihydro-acridin vor<sup>13)</sup>. Das gelbe Filtrat wurde mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag (1.05 g), farblose Nadeln, schmolz bei 109° und zeigte alle Eigenschaften des Acridins. Das Tetrahydro-diacridyl zerfällt also beim Schmelzen nach der Gleichung: C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N + C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N.

In siedendem Nitro-benzol wird die Substanz bald gelöst und geht dabei ganz in Acridin über: 1 g wurde in 2 ccm Nitro-benzol gelöst, dann mit verd. Salzsäure versetzt, das Nitro-benzol durch Wasserdampf verjagt und der Rückstand eingedampft. Erhalten 1.15 g salzsaures Acridin (etwa 90% d. Th.). Daneben hatte sich Anilin gebildet.

### 318. J. N. Brönsted: Zur Theorie der Säure-Basen-Funktion.

[Aus d. Physikal.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 20. August 1928.)

#### I. Zur Definition des Begriffs der Säuren und Basen.

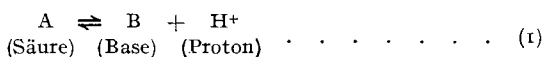
Die heutige Auffassung des Begriffs „Säuren“ und „Basen“ hat sich hauptsächlich auf Grundlage der in wäßriger Lösung auftretenden Säure- und Basen-Eigenschaften entwickelt. Wenn man versucht, dem allgemeinen Charakter des Begriffs entsprechend, eine Theorie der Säuren und Basen von prinzipiellen und theoretischen Gesichtspunkten aufzustellen, wird sich diese ältere, historisch und praktisch begründete Auffassung der Säuren und Basen in mancher Hinsicht als einseitig und unvollständig erweisen. Dies kann nicht wundernehmen, denn das Wasser gehört ja nur zu einem einzelnen der verschiedenen möglichen Typen von Lösungsmitteln, und die darin auftretenden Phänomene sind von dem speziellen Charakter des Typus bestimmt. Es soll aber ausdrücklich betont werden, daß die Einführung allgemeiner Gesichtspunkte in das Problem der Säuren und Basen nicht nur eine Erweiterung unserer Erkenntnisse auf neue und neuartige Gebiete bedeutet, sondern daß dadurch auch der alte Säure-Basen-Begriff der wäßrigen Lösungen in fruchtbarer Weise neugestaltet werden wird.

Seit der Feststellung der Begriffe „Säuren“ und „Basen“ durch die Arrheniussche Theorie der elektrolytischen Dissoziation ist das Problem der Natur dieser Stoffe in verhältnismäßig geringem Umfange behandelt worden. Wenn gelegentlich die Frage neu aufgeworfen worden ist, hat man mehr nach der für die Erzeugung der anerkannten Säure-Eigenschaften notwendigen oder günstigen Struktur und Zusammensetzung der Moleküle als

<sup>13)</sup> C. Graebe, H. Caro, A. 158, 278 [1871].

nach der elementaren Natur dieser Eigenschaften gefragt. Das Problem war nicht: „Was ist eine Säure oder Base?“, sondern vielmehr: „Welche Stoffe sind Säuren oder Basen?“ Und doch läßt sich die letztere Frage nicht exakt entscheiden, solange die erste nicht erschöpfend beantwortet ist. Hiermit soll nicht gesagt werden, daß die prinzipielle Frage gar nicht berührt worden ist. Vor allem hat A. Hantzsch in seinen umfassenden Studien über die Natur der Säuren Gesichtspunkte dafür entwickelt, die von den gewöhnlich angenommenen vielfach abweichen. Auch mit den unserigen stimmen seine Ideen nur in beschränktem Maße überein.

Als grundlegendes Prinzip der hier zu entwickelnden Betrachtungen über die Säure-Basen-Funktion sei zunächst auf die früher mitgeteilte Definition der Säure- und Basen-Begriffe verwiesen<sup>1)</sup>. Nach dieser sind beide Begriffe gleichzeitig durch folgendes Schema zu definieren:



mit anderen Worten: es ist eine Säure als ein Stoff, der ein „Proton“ („Wasserstoff-Ion“, Wasserstoff-Kern) zu verlieren, und eine Base als ein Stoff, der ein Proton zu addieren imstande ist, definiert. In Bezug auf die Begründung dieses Definitions-Schemas sei auf die zitierten Arbeiten und spätere Publikationen verwiesen. Es soll hier nur ganz im allgemeinen hervorgehoben werden, daß der grundsätzliche Zusammenhang der beiden Stoffgruppen der Säuren und Basen durch das neue Schema in augenfälliger Weise hervortritt, und daß gleichzeitig auch den Eigentümlichkeiten, die diese Stoffgruppen aufweisen, durch die Besonderheiten, die dem Proton als dem einzigen elektron-freien Molekül zukommen, in genügender Weise Rechenschaft getragen werden kann.

Eine spezielle Konsequenz des neuen Definitions-Schemas ist, daß das Hydroxyl-Ion in dieser Weise seine bisher eingenommene, in prinzipieller Hinsicht nicht zu begründende Sonderstellung als eigentlicher Träger der basischen Eigenschaften einbüßt. Daß auch das Molekül, das wir gewöhnlich als Wasserstoff-Ion bezeichnen, einem ähnlichen Schicksal anheimfällt, ist ein Ergebnis von größter Bedeutung, mit dem wir uns weiter unten noch beschäftigen werden.

<sup>1)</sup> Brønsted, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 718 [1923], Journ. physical Chem. **30**, 777 [1926]. Man könnte fragen, ob es für die Säure-Basen-Definition nicht notwendig wäre, auch die Geschwindigkeit der reziproken Reaktionen des Schemas (1) zu berücksichtigen. Wir sind gewohnt, Säure-Basen-Reaktionen als momentan verlaufend zu betrachten. Sollte man auch ein Molekül wie A eine Säure nennen, wenn es das Proton sehr langsam verliert? Hier muß man sich erinnern, daß die Stärke einer Säure oder Base durch die Lage des durch Schema (1) angegebenen Gleichgewichts, und daher durch die Geschwindigkeiten der reziproken Vorgänge, bestimmt ist. Diese Geschwindigkeiten können für Säure-Basen-Systeme verschiedener Stärke nicht gleich sein. Für eine schwache Säure muß man relativ langsame „Dissoziation“ und schnelle „Assoziation“ des Protons annehmen und umgekehrt. Es handelt sich also auch hier um zeitliche Vorgänge. Es ist möglich, aber nicht sehr wahrscheinlich, daß dasselbe Gleichgewicht (Stärke) durch sehr verschiedene Werte der absoluten Dissoziations- und Assoziations-Geschwindigkeit bestimmt werden kann. Diese Frage ist für die Kinetik der Säuren und Basen von großer Wichtigkeit, sie kann aber zurzeit nicht sicher beantwortet werden (vergl. Brønsted und Pedersen, Ztschr. physikal. Chem. **108**, 185 [1924]).

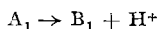
Ferner ist zu beachten, daß gemäß Schema (1) die Säure- und Basen-Eigenschaften prinzipiell unabhängig sind von der elektrischen Ladung der Säure- und Basen-Moleküle. Während nach den klassischen Ansichten wohl gewöhnlich nur elektrisch neutrale Moleküle als Säuren und Basen anerkannt wurden, und die Funktion derselben mit einem elektrolytischen,  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen erzeugenden Dissoziationsvorgang identifiziert worden ist, besteht die Bedeutung der elektrolytischen Dissoziations-Theorie auf diesem Gebiete nach den neuen Gesichtspunkten im wesentlichen darin, daß es den Molekülen der Säuren und Basen gestattet ist, mit elektrischen Ladungen versehen aufzutreten. Daß aber die Ladungen der Moleküle doch praktische Konsequenzen für die Säure- und Basen-Eigenschaften besitzen können, braucht kaum hinzugefügt werden.

Die dem Schema (1) entsprechenden A- und B-Moleküle sind „korrespondierende Säuren und Basen“ genannt worden. Eine Lösung, in der ein Paar korrespondierender Säuren und Basen zugegen ist, wird als „einfaches Säure-Basen-System“ oder „einfaches Puffer-System“ bezeichnet.

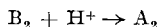
## 2. Die Säure-Basen-Funktion.

Schema (1) ist nicht der Ausdruck eines wirklichen, stöchiometrisch verlaufenden Vorganges im gewöhnlichen Sinne. Es definiert eine Säure als eine Verbindung, die ein Proton verlieren kann. Über das weitere Schicksal des Protons, nachdem es das Säure-Molekül verlassen hat, äußert sich die Definition nicht. Nun ist wohl ziemlich allgemein anerkannt, daß das Proton, d. h. der elektron-freie Wasserstoff-Kern, als solches in wäßriger oder anderer Lösung nicht vorhanden sein kann. Man kann auch sagen: Wasserstoff existiert in ionisiertem Zustande in Lösung nicht. Die Funktion der Säure kann sich daher nur entfalten, wenn ein anderes Molekül vorhanden ist, mit dem sich das Proton vereinigen kann. Ein solches Molekül ist aber unserer Definition gemäß eine Base. Wenn die ursprüngliche Säure das Proton abgegeben hat, wird das zurückbleibende Molekül die Möglichkeit haben, es wieder aufzunehmen, es ist also dadurch eine neue Base gebildet, während die ursprüngliche Base durch Aufnahme des Protons in eine neue Säure verwandelt worden ist.

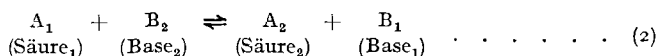
Die Entbindung des Protons aus einem Säure-Molekül  $A_1$ , nach dem Schema:



ist also nur möglich, wenn das Proton gleichzeitig von einem Basen-Molekül nach dem Schema:



aufgenommen wird. Die tatsächlich stattfindende Reaktion, die sich als Summe dieser Teilreaktionen ergibt, ist somit:

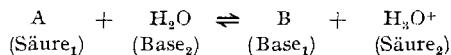


Dies ist das allgemein gültige Schema der stöchiometrischen Säure-Basen-Funktion. Es enthält seiner Form gemäß immer zwei Paare korrespondierender Säuren und Basen. Das daraus gebildete System wird als „doppeltes Säure-Basen-System“, das durch (2) dargestellte Gleichgewicht als „doppeltes

Säure-Basen-Gleichgewicht“ oder „doppeltes Puffer-Gleichgewicht“ bezeichnet.

Für unsere Auffassung von der Natur und Funktion der Säuren und Basen ist Schema (2) von fundamentaler Bedeutung. Es wird vielleicht vorteilhaft sein, die nach der klassischen Theorie als charakteristisch angesehenen Funktionen der Säuren und Basen sogleich im Lichte des Schemas (2) zu betrachten.

Nach der klassischen Auffassung manifestiert sich die Natur der Säuren und Basen wohl hauptsächlich in zweierlei Weise: In „elektrolytischer Dissoziation“ und in „Salzbildungs-Vermögen“. Von einigen Seiten wird das Hauptgewicht auf die erste, von anderen auf die zweite Fähigkeit gelegt. Was die elektrolytischen Dissoziations-Phänomene betrifft, so bestehen diese ja in einer Trennung der Säure-Moleküle in zwei Teile, von welchen der eine das „Wasserstoff-Ion“ darstellt. Solange die Solvatation dieser Ionen unberücksichtigt blieb oder als unwesentlich betrachtet wurde, konnte man diesen „Wasserstoff-Ionen“ anscheinend eine universelle Tätigkeit beilegen, und sie — wie es die klassische Theorie tut — als spezielle Träger der sauren Eigenschaften betrachten. (Daß diese Auffassung jedoch thermodynamisch unstatthaft ist, soll hier nur erwähnt, nicht aber näher demonstriert werden.) Wenn man aber berücksichtigt, daß das Proton, wie oben erwähnt, keine Möglichkeit für selbständige Existenz in Lösung besitzt, sondern nur als Solvat, in wäßriger Lösung als Hydrat, z. B.  $H^+, H_2O$  oder  $H_3O^+$ , vorhanden sein muß, so wird offenbar das, was wir „Säure-Dissoziation“ genannt haben, eine dem Schema (2) entsprechende Reaktion, z. B. für Wasser als Lösungsmittel:



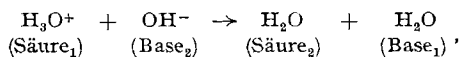
Dieses Schema zeigt zunächst in anschaulicher Weise, daß Säure-Dissoziation nur dann stattfinden kann, wenn das Medium eine Base ist. Es zeigt ferner, daß das, was wir als „Wasserstoff-Ionen“ in Lösung bezeichnen, die dem Medium als Base korrespondierenden Säure-Moleküle sind, also Säure-Moleküle, die von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden sind, und denen somit kein prinzipieller oder universeller Charakter zuerteilt werden kann. Was man bisher als die typische Säure-Reaktion angesehen hat, ist daher ein Spezialfall der allgemeinen, durch (2) dargestellten Säure-Basen-Funktion. Die Entstehung des Wasserstoff-Ions ist also keine Bedingung für die Entfaltung der typischen Säure-Eigenschaften.

Daß das „Wasserstoff-Ion“ als solches keine prinzipielle Bedeutung besitzt, geht besonders deutlich aus der Betrachtung eines aus mehreren basischen Komponenten bestehenden, gemischten Lösungsmittels hervor, denn es ist, bei variierender Zusammensetzung dieser Mischung, nicht möglich, eine einzelne der Komponenten als Lösungsmittel hervorzuheben. Daß das „Wasserstoff-Ion“ in praktischer Hinsicht eine Säure von hervorragender Wichtigkeit ist, steht zu diesen prinzipiellen Betrachtungen über Säure-Natur natürlich in gar keinem Widerspruch.

Als weitere typische Säure-Basen-Reaktion in der klassischen Theorie wird ferner, wie erwähnt, die „Salzbildung“ betrachtet. Wenn man ein Salz als ein aus entgegengesetzt geladenen, einander nicht elektrisch neutralisierenden Ionen aufgebautes System definiert, so ist freilich die Säure-Basen-Reaktion in dem speziellen Fall von elektrisch neutralen Säuren und Basen

mit einer Salzbildung identisch. Wenn, in Übereinstimmung mit Schema (2), ein Proton von einem elektrisch neutralen Molekül ( $A_1$ ) zu einem anderen elektrisch neutralen Molekül ( $B_2$ ) übergeführt wird, so entstehen unzweifelhaft zwei Ionen entgegengesetzter Ladung ( $A_2^+ + B_1^-$ ), also, unserer Definition gemäß, ein Salz. Eine solche Salzbildung findet aber nicht statt, wenn die ursprüngliche Säure oder Base schon Ionen sind. Andererseits wird eine Salzbildung aus zwei elektrisch neutralen Molekülen stattfinden können nicht nur beim Übergang eines Protons, sondern auch beim Übergang einer elektrisch geladenen Partikel willkürlicher Natur von einem zu einem anderen elektrisch neutralen Molekül. In der Reaktion:  $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl}$  z. B. entsteht das Salz als Folge der Überführung eines Elektrons, dagegen in der Reaktion:  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{J} \rightarrow \text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{J}^-$  durch Überführung eines Methylions. Wenn man bisher die Salzbildung mit der Säure-Basen-Funktion so eng mit einander verknüpft hat, so muß nunmehr anerkannt werden, daß es sich hierbei nicht um einen in der Natur der Sache begründeten, sondern vielmehr um einen Zusammenhang zufälligen Charakters handelt, der zum Verständnis der wahren Natur der Säuren und Basen nichts Positives beigetragen hat.

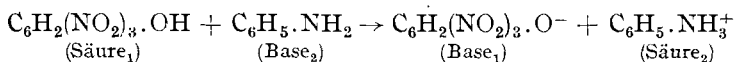
Die nach der klassischen Auffassung besonders charakteristische Salzbildung von „starken“ Säuren und Basen in wäßriger Lösung ist einer Kritik nach den obigen Gesichtspunkten in besonderem Maße unterworfen. Wenn z. B. Salzsäure ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) und Natriumhydroxyd ( $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ) in wäßriger Lösung gemischt werden, so ist die „Bildung“ des Salzes  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  ja nur ein rein mechanischer Mischungsvorgang, und die nachherige eigentliche Säure-Basen-Reaktion:



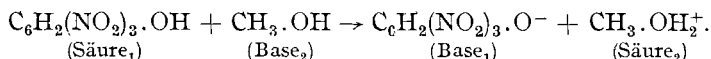
die unserem allgemeinen Schema (2) völlig entspricht, steht zu dieser schon vollendeten „Salzbildung“ (oder vielmehr Salzumwandlung, denn  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$  sind ja auch Salze!) in keiner Beziehung. Der typische „Neutralisations-Vorgang“ starker Säuren und Basen ist also nicht eine Salzbildung, ja die logische Analyse desselben zeigt sogar, daß er von einer Salzvernichtung begleitet ist, da bei der Reaktion doch Ionen verschwinden.

Um die allgemeinen Säure-Basen-Eigenschaften und die Anwendung des Schemas (2) näher zu illustrieren, wollen wir nun Lösungen in einem indifferenten (d. h. nicht-sauren und nicht-basischen) Lösungsmittel betrachten. Beim Lösen einer Säure, z. B. in Benzol, wird keine Aciditäts-Reaktion eintreten. Das Ausbleiben der „Säure-Dissoziation“ wird wohl gewöhnlich auf die Rechnung der geringen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels geschrieben. Wie wir gesehen haben, steht aber die Säure- oder Basen-Funktion mit einer Ionen-Spaltung oder einem elektrolytischen Dissoziations-Vorgang in keinem einfachen Zusammenhang. Abnehmende Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels wird die Entwicklung der Säure-Funktion je nach dem Ladungs-Typus des Säure-Moleküls sowohl hemmen als auch steigern können. Das Ausbleiben der Aciditäts-Reaktion in Benzol ist eine allgemeine Erscheinung, die durch den Mangel des Lösungsmittels an Basizität begründet ist, und dasselbe Phänomen würde sich daher auch zeigen, wenn ein nicht-basisches Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante angewandt würde.

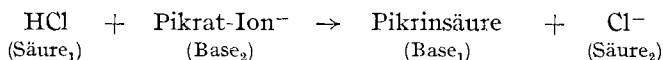
Nehmen wir als Beispiel eine Lösung von Pikrinsäure in Benzol. Wenn beide Stoffe rein sind, ist diese Lösung farblos, der Farblosigkeit des Pikrinsäure-Moleküls entsprechend. Wird nun eine Base, z. B. Anilin oder Methylalkohol, hinzugefügt, so wird unter Gelbfärbung das Pikrat-Ion gebildet, und, in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Säure-Basen-Schema (2), verläuft alsdann die Reaktion:



oder:



Hinzufügen einer starken Säure, wie Chlorwasserstoff oder Trichlor-essigsäure, bringt die gelbe Farbe wieder zum Verschwinden, da die Reaktion:

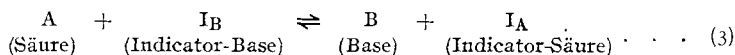


bei genügendem Überschuß an Säure<sub>1</sub> beinahe vollständig von links nach rechts verläuft.

Ganz analog wird natürlich eine Base, wie z. B. Piperidin, sich in Benzol ohne Veränderung auflösen; erst wenn auch Säure zugefügt wird, wird sich die basische Eigenschaft durch chemische Reaktionen kundmachen können.

Die Betrachtung solcher Phänomene in Benzol- oder ähnlicher Lösung ist lehrreich, da sie in überzeugender Weise erläutert, wie die Säure- und Basen-Eigenschaften ohne Beteiligung von Wasserstoff- oder Hydroxyl-Ionen sich entfalten können. Sie illustriert auch deutlich das logische Versagen des Begriffs der „Neutralität“ in Lösungen, die Säuren und Basen enthalten.

Daß auch für die Einstellung des Indicatoren-Gleichgewichts in Benzol eine Beteiligung von „Wasserstoff-Ionen“ unnötig, und trotzdem die Indicator-Reaktion in solchen Lösungsmitteln möglich ist, folgt daraus, daß dieses Gleichgewicht nur einen Spezialfall des allgemeinen doppelten Säure-Basen-Gleichgewichts darstellt. Wenn mit I<sub>A</sub> und I<sub>B</sub> die beiden Indicator-Formen bezeichnet werden, läßt sich nämlich das Gleichgewicht zwischen Puffer und Indicator in Übereinstimmung mit Schema (2) folgendermaßen formulieren<sup>2)</sup>:



Eine große Zahl der gewöhnlich in wäßriger Lösung verwendeten Indicatoren ist auch in Benzol löslich, und es lassen sich auch mit diesen Lösungen leicht colorimetrische Messungen, sowie Titrierungen ausführen. Für die Bestimmung von Säure- und Basen-Stärke in Benzol-Lösung sind solche Indicator-Messungen, die in Bezug auf Genauigkeit und Schärfe den Messungen in wäßriger Lösung nicht nachstehen, sogar von hervorragendem Wert.

Die praktische Anwendung von Schema (3) für Untersuchungen dieser Art wird jedoch oftmals durch die Assoziations-Tendenz der Moleküle in Benzol-Lösung erschwert. Die starken elektrischen Kräfte in Medien von

<sup>2)</sup> Brönsted, Journ. chem. Soc. London **119**, 574 [1921].

geringer Elektrizitätskonstante werden vor allem die Ionen zu Salzmolekülen assoziieren. Die Salzmoleküle sind aber Dipole und werden weiter elektrisch assoziiert. Die Assoziations-Phänomene sind z. B. leicht durch Löslichkeits-Bestimmungen an schwerlöslichen Salzen (Piperidiniumpikrat, Tetramethylammoniumpikrat usw.) in Lösungen leichter löslicher Salze (Trichlor-acetate usw.) zu untersuchen, und es sind bei solchen Bestimmungen — deren Ergebnisse später publiziert werden sollen — Salzeffekte gefunden worden, die diejenigen in wäßrigen Lösungen bei weitem übersteigen. Auch andere Stoffe, wie z. B. die Carbonsäuren, sind bekanntlich in Benzol-Lösung assoziiert, wobei es sich vermutlich ebenfalls eher um elektrische Kräfte als um chemische handelt. Ob sich trotzdem die Gleichgewichts-Verhältnisse in Benzol einfach gestalten werden, dürfte von der Festigkeit der verschiedenen Assoziationsvorgänge abhängig sein.

Wenn auch in allen Fällen die prinzipielle Säure-Basen-Funktion durch die universellen Schemata (1) und (2) dargestellt wird, sind also doch je nach der Art des Lösungsmittels wichtige Unterschiede sekundärer Natur vorhanden. Wie wir gesehen haben, sind es die Säure-Basen-Natur und die dielektrischen Eigenschaften des Mediums, auf welche es ankommt. Je nach der Entwicklung dieser Eigenschaften lassen sich 8 Haupttypen von Lösungsmitteln unterscheiden. Diese sind in der folgenden kleinen Tabelle angeführt, in welcher durch + und — ein höherer bzw. niedrigerer Wert der entsprechenden Eigenschaft angezeigt ist.

Schema der Lösungsmittel.

Typus .....	1	2	3	4	5	6	7	8
Dielektr.-Konst. ....	+	+	+	+	—	—	—	—
Säure-Stärke .....	+	+	—	—	+	+	—	—
Basen-Stärke .....	+	—	+	—	+	—	+	—

Wasser gehört zum Typus 1, Benzol zum Typus 8. Für das Studium von Säure- und Basen-Eigenschaften würde ein Medium vom Typus 4 von besonderem Interesse sein. Zwischen den verschiedenen Haupttypen sind natürlich allerlei Übergänge denkbar.

### 3. Über die Stärke von Säuren und Basen in Benzol.

Während die „Dissoziationskonstante“ der klassischen Dissoziations-Theorie als Maß der Stärke von Säuren und Basen für wäßrige, sowie alkoholische und ähnliche Lösungen verbreitete Anwendung gefunden hat, scheint die Frage nach einem allgemeinen Maß der Säure- und Basen-Stärke in beliebigen Lösungsmitteln — ganz wie die Frage der allgemeinen Säure- und Basen-Definition überhaupt — nur wenig Interesse gefunden zu haben. In einem Medium wie Benzol lassen sich die klassischen Konstanten offenbar nicht anwenden, da es in einem solchen Medium keine „Wasserstoff-Ionen“ gibt. Aber auch in Medien, in denen Säure- und Basen-Dissoziation stattfindet, würde es sicher unzweckmäßig sein, die Stärke nach den in dem betr. Medium auftretenden Dissoziationskonstanten zu messen. Hantzsch hat sich mit dem Problem der Säure-Stärke in nicht-wäßrigen Lösungen beschäftigt, er benutzt aber für die Bestimmung derselben je nach den vorliegenden Aufgaben eine Reihe von Kriterien, von denen es nicht entschieden ist, ob sie unter sich übereinstimmen oder nicht. Michaelis<sup>3)</sup> mißt schlecht-

<sup>3)</sup> Michaelis, Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, S. 131 [1922].

hin die Stärke durch die Leitfähigkeit. Wenn aber nicht Willkür und Verwirrung herrschen sollen, ist es durchaus notwendig, zunächst einmal den Begriff der „Stärke“ in eindeutiger und zweckmäßiger Weise zu definieren; erst dann wird es die Aufgabe weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen sein, die vermeintlich von der Stärke abhängenden Phänomene im Licht der gegebenen Definition näher zu studieren und zu vergleichen.

Um zu einer solchen allgemeinen Definition<sup>4)</sup> zu kommen, wird es zweckmäßig sein, zunächst den Begriff der Acidität und Basizität zu definieren. In wäßriger Lösung dürfte es vorteilhaft sein, die Acidität der Wasserstoff-Ionen-Aktivität, die bei genügender Verdünnung mit der Wasserstoff-Ionen-Konzentration identifiziert werden kann, gleich zu setzen. In einem nicht-sauren und nicht-basischen Lösungsmittel, wie Benzol, gibt es, wie wir gesehen haben, keine „Wasserstoff-Ionen-Konzentration“. Nichts desto weniger besitzt aber in einem solchen Lösungsmittel die Wasserstoff-Ionen- oder, wie wir besser sagen, die Protonen-Aktivität dieselbe Bedeutung wie in wäßriger Lösung, und es ist möglich und zweckmäßig, die Acidität einer Lösung allgemein durch ihre Protonen-Aktivität zu definieren. Die Basizität einer Lösung ist dann gleich dem reziproken Wert der Acidität.

Eine thermodynamische Betrachtung des Definitionsschemas (1) ergibt, daß der Wert der in dieser Weise definierten Acidität nur dann festgelegt werden kann, wenn korrespondierende Säuren und Basen gleichzeitig anwesend sind. Wir haben dann das, was oben als „einfaches Puffer-System“ bezeichnet wurde. Daß in verdünnter, wäßriger Lösung die Acidität durch die  $H_3O^+$ -Moleküle anscheinend allein festgelegt ist, steht damit nicht in Widerspruch, denn es sind ja doch in einer solchen Lösung gleichzeitig die Moleküle der korrespondierenden Base  $H_2O$ , und zwar in konstanter Konzentration, vorhanden. In Benzol-Lösung dagegen wird eine Säure allein, unabhängig von ihrer Stärke, keine definierte Acidität hervorbringen. Um die Acidität, z. B. einer benzolischen Essigsäure-Lösung, festzulegen, müssen auch Acetat-Ionen, d. h. ein Acetat, zugegen sein. Gleichfalls wird eine reine, konzentrierte Säure keine bestimmte Acidität besitzen, wenn sie nicht gleichzeitig basischen Charakter besitzt, wie dies z. B. beim Wasser, den Alkoholen und vielen anderen Lösungsmitteln der Fall ist.

Nach der Definition der Acidität sind die absoluten Werte derselben unbestimmt, und es handelt sich immer um einen Vergleich von Aciditätswerten. Wenn ein einfaches Puffer-System A, B in zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen I und II in demselben Lösungsmittel bei genügender Verdünnung vorhanden ist, so läßt sich aus Schema (1) die Gleichgewichts-Bedingung:

$$\frac{a_I}{a_{II}} = \left( \frac{c_A}{c_B} \right)_I \cdot \left( \frac{c_B}{c_A} \right)_{II} \dots \dots \dots (4)$$

thermodynamisch ableiten, in der  $c_A$  und  $c_B$  die Konzentration der korrespondierenden Säuren und Basen, und  $a$  die dadurch festgelegte Acidität bedeutet. Wenn die Acidität in zwei verschiedenen Medien verglichen werden soll, ist Gleichung (4) nicht mehr gültig, und man muß dann eine direkte Berechnung der Differenz der freien Energie des Protons in den beiden Lösungen versuchen.

<sup>4)</sup> Brönsted, Om Syre- og Base-Katalyse, Köbenhavns Universitets Festschrift, 1926.



Dabei begegnet man aber der fundamentalen Schwierigkeit, daß die Überführungs-Arbeit des Protons von einer Lösung in die andere von dem elektrischen Zustand (Potential, Ladung) der beiden Phasen abhängig ist, und daß kein Mittel bekannt ist, den elektrischen Anteil von der chemischen Arbeit zu unterscheiden. Wir wollen uns in der vorliegenden Abhandlung mit Lösungen in unveränderlichem Medium beschäftigen und auf die theoretische Möglichkeit allgemeinerer Bestimmung von Protonen-Aktivitäten und elektrischen Potentialdifferenzen erst später zurückkommen.

Von dem Aciditäts-Begriff ausgehend, haben wir früher einen Maßstab der Säure- und Basen-Stärke aufgestellt. Als Maß der Säure-Stärke wurde die Größe:

$$a_{H^+} \cdot \frac{c_B}{c_A} = K_{Acid}. \quad . . . . . (5)$$

die als Aciditätskonstante bezeichnet wurde, vorgeschlagen. Hier ist  $c_A$  die Konzentration der Säure A,  $c_B$  die Konzentration der korrespondierenden Base B und  $a_{H^+}$  die Acidität der Lösung gemäß der obigen Definition. In gleicher Weise ist die Stärke der Base durch die Basizitätskonstante:

$$\frac{I}{a_{H^+}} \cdot \frac{c_A}{c_B} = K_{Bas.} \quad . . . . . (6)$$

gemessen. Für die beiden Konstanten gilt offenbar die Beziehung  $K_{Acid} \cdot K_{Bas.} = I$ .

Die Gleichungen (5) und (6) sind aus dem Definitionsschema (1) thermodynamisch abzuleiten. Die K-Größen sind nicht allgemein, sondern nur bei konstantem Medium konstant. Änderungen in den Konzentrationen von A und B in einem sonst unveränderten Lösungsmittel sind natürlich auch als Änderungen des Mediums aufzufassen, die Veränderungen in den K-Größen mit sich bringen können. Solche Einflüsse sind die für wäßrige Lösungen bekannten und für Medien mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante, wie Methylalkohol, noch ausgesprocheneren „Salzeffekte“. Für Medien mit noch niedrigerer Dielektrizitätskonstante wird sich dieser Effekt wiederum anders-artig gestalten.

Ein Vergleich von Säure- und Basen-Stärke in verschiedenen Medien muß auf einem Vergleich der Aciditäten in diesen Medien basiert werden und stößt daher auf dieselben fundamentalen Schwierigkeiten, die wir oben in Verbindung mit der Aciditätsmessung besprochen haben. In der vorliegenden Abhandlung, in welcher wir uns nur mit Untersuchungen in unverändertem Medium beschäftigen, sind diese Schwierigkeiten ohne Bedeutung.

Nach Gleichung (5) kann man für solche Untersuchungen entweder die Aciditäten zweier Puffer-Systeme mit gegebenen Konzentrations-Verhältnissen:  $c_{B_1}/c_{A_1}$  und  $c_{B_2}/c_{A_2}$  vergleichen, oder bei gleicher  $a_{H^+}$ , d. h. in gemeinsamer Lösung der beiden Puffer-Systeme, die Konzentrations-Verhältnisse bestimmen. Wenn wir mit Benzol als Lösungsmittel arbeiten, müssen wir von einer direkten Bestimmung von  $a_{H^+}$  absehen und haben dann die relativen Größen der Stärke-Konstanten aus Gleichgewichts-Messungen zu ermitteln.

Für ein durch Schema (2) gegebenes Gleichgewicht ergibt die Anwendung von Formel (5), die für konstante Lösungsmittel allgemein gilt:

$$K = K_0 \frac{c_B}{c_A} \cdot \frac{c_{A_0}}{c_{B_0}} \dots \dots \dots (7)$$

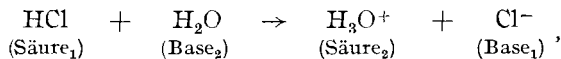
Die Stärke-Konstante  $K$  einer Säure ist also mittels der Stärke-Konstante  $K_0$  einer Standardsäure aus der Gleichgewichts-Analyse zu berechnen. Für wäßrige Lösungen ergibt sich nach (7) der gewöhnliche Dissoziations-Ausdruck:

$$K = \frac{c_B \cdot c_{A_0}}{c_A} = \frac{c_B \cdot c_{H_3O^+}}{c_A},$$

indem man konventionsmäßig  $K_0/c_{B_0} = 1$  setzt. In einem solchen Fall nimmt man also die dem Lösungsmittel korrespondierende Säure als Standardsäure. In einem nicht-basischen Lösungsmittel gibt es keine Säure, die eine besondere Stellung einnimmt, und die Standardsäure ist dann willkürlich nach den praktischen Bedingungen der Untersuchung festzustellen.

In Bezug auf Basen-Stärke kann man sich mit der Relation  $K_{Acid} \cdot K_{Bas} = 1$  begnügen. Hat man die Standardsäure ( $K_{Acid,(0)} = 1$ ) gewählt, so wird daher auch die korrespondierende Base Standardbase ( $K_{Bas,(0)} = 1$ ).

Bei der Beurteilung der Stärke von Säuren und Basen sind die Säure-Basen-Eigenschaften des Lösungsmittels von besonderer Wichtigkeit. Man ist gewohnt, in wäßriger Lösung von einer oberen Grenze der Säure-Stärke zu sprechen, die z. B. von Säuren wie Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff erreicht wird, und solche Säuren werden dann als „starke“ Säuren bezeichnet und als gleich stark angesehen. Aus Formel (7) ist aber keine Gewähr für die Existenz einer solchen oberen Säure-Grenze zu entnehmen. Was die Gleichheit der Stärke von Säuren wie die drei obengenannten vortauscht, ist die praktische Vollständigkeit der in wäßriger Lösung sich abspielenden Säure-Basen-Reaktion, z. B.:



bei der die starke Säure in allen Fällen beinahe quantitativ in die Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$  übergeht. Man kommt also bei allen starken Säuren unter gleichen Verhältnissen zu praktisch der gleichen Acidität. Dies ist aber nicht genügend, um die Säuren als gleich stark anzusprechen zu können. Nach Formel (7) würde die Stärke nur gleich sein, wenn auch die übrigbleibenden (sehr geringen) Konzentrationen der ursprünglichen Säure ( $c_A$ ) im Gleichgewicht gleich wären, und darüber gibt die „Vollständigkeit“ des Säure-Basen-Vorgangs ja keine Auskunft.

Tatsächlich spricht alles dafür, daß alles das, was man in wäßriger Lösung als „starke“ Säuren betrachtet, von höchst verschiedener Stärke ist, daß z. B. die Stärke der oben genannten starken Säuren in der Richtung: Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff sehr deutlich zunimmt<sup>5)</sup>.

<sup>5)</sup> Daß Bromwasserstoff in Alkohol eine stärkere Säure als Chlorwasserstoff ist, hat zuerst E. Schreiner, Ztschr. physikal. Chem. **111**, 419 [1924], gezeigt. Die relativ größere Stärke von HJ zeigt sich z. B. in der größeren Beständigkeit des Phosphoniumjodids gegenüber den übrigen Phosphoniumhalogeniden.

Daß die „starken“ Säuren von höchst verschiedener Stärke sind, ist im übrigen eine Ansicht, für die Hantzsch schon lange eingetreten ist.

Es ist von Interesse, den Gegensatz dieser Ansichten zur klassischen Säure-Basen-Theorie festzustellen. Während nach dieser HCl eigentlich gar nicht sauer ist, da die Acidität einer Salzsäure-Lösung erst bei der Dissoziation durch Bildung von  $H^+$ - oder  $H_3O^+$ -Ionen entsteht, so wird von unserem Gesichtspunkt aus durch diese „Dissoziations-Reaktion“ nur eine Säure aus einer anderen, und zwar eine schwächere Säure  $H_3O^+$  aus einer stärkeren Säure HCl, gebildet. Auch wird die „Dissoziation“ nicht von einer Zunahme, sondern, wie jede freiwillige Säure-Basen-Reaktion, von einer Abnahme der Acidität begleitet.

In besonderem Gegensatz steht unser Gesichtspunkt zu der Auffassung von Werner<sup>6)</sup>, der die Halogenwasserstoffsäuren als „Säure-anhydride“ betrachtet und damit die Annahme macht, daß die in wäßriger Salzsäure-Lösung entstandenen Wasserstoff-Ionen aus dem Wasser stammen. Er meint, daß diese Auffassung durch das Verhalten der Säuren in nicht-wäßriger Lösung gestützt wird.

Ebenso ist die Ansicht sehr verbreitet, daß z. B. Ammoniak an sich nicht basisch ist und erst in wäßriger Lösung durch Wasser-Aufnahme und Hydroxyl-Ionen-Dissoziation in eine Base verwandelt wird (obschon das Ammoniak als solches durch diese Reaktion ja vernichtet werden würde). Daß in wäßriger Lösung die „starken“ Basen, wie KOH, maximale Basen-Stärke besitzen, ist eine Ansicht, die der oben erwähnten Annahme einer oberen Säure-Grenze entspricht.

In Benzol-Lösung, in welcher das Lösungsmittel an keiner Aciditäts-Reaktion teilnehmen kann, werden solche Grenzwerte nicht vorgetäuscht. Die Verhältnisse liegen hier viel einfacher, weil die Säuren und Basen in Benzol-Lösung unverändert mit ihren stöchiometrischen Konzentrationen auftreten, wodurch es ermöglicht wird, die Stärke auch von solchen Säuren und Basen zu bestimmen, die in wäßriger Lösung praktisch vollständig „dissoziieren“.

Die in Benzol-Lösung eintretende Umwandlung eines Systems von Säuren und Basen:  $A_1 + B_2 \rightarrow A_2 + B_1$  wird nach Formel (7):

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{c_{B_1}}{c_{A_1}} \cdot \frac{c_{A_2}}{c_{B_2}},$$

wenn man von Assoziations-Komplikationen absieht, durch das Verhältnis der beiden Stärke-Konstanten bestimmt. Wenn in einem Gemisch von  $A_1$  und  $B_2$  bei äquivalenten Konzentrationen obige Reaktion z. B. zu 99% verläuft, ist  $K_1/K_2 = 10000$ . Oder, wie wir auch sagen können: Wenn das Produkt der Stärke-Konstanten der ursprünglichen Säuren und Basen 10000-mal so groß ist wie das der entstehenden, wird die Säure-Basen-Umwandlung sich zu 90% vollziehen. Zahlenmäßige Angaben über derartige Umwandlungen in Benzol- oder ähnlichen Lösungen liegen nicht vor. Wir wissen z. B. gar nicht, wie weit eine Säure, wie Essigsäure, und eine Base, wie Piperidin, miteinander sich umsetzen (vergl. unten S. 2060—2062). Die zu vergleichenden  $K_1$ - und  $K_2$ -Werte sind hier die Stärke-Konstanten der Essigsäure und des Piperidinium-Ions, von denen die erstere eine elektrisch neutrale, das letztere eine Kationen-Säure ist. Aus dem Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf die Stärke der verschiedenen elektrischen Ladungs-Typen

<sup>6)</sup> Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 272 [1913].

läßt sich freilich schließen, daß diese Umwandlung bei weitem nicht so vollständig ist wie in wäßriger Lösung<sup>7)</sup>). Eine einigermaßen genaue Berechnung derselben ist aber zurzeit kaum durchführbar. Im Falle eines gleichen elektrischen Ladungs-Typus der beiden Säuren ist ein viel geringerer Einfluß der Dielektrizitätskonstanten anzunehmen, und eine Schätzung des Konstanten-Verhältnisses auf Grundlage der Werte für wäßrige Lösungen scheint dann möglich zu sein. Natürlich ist dies aber in erster Linie Aufgabe experimenteller Untersuchungen, die in diesem Gebiete erwünscht sind, um so mehr als Gleichung (7) ein Idealgesetz ist, das nur unter sehr einfachen Bedingungen gelten kann.

#### 4. Indicator-Gleichgewichte in Benzol.

Von besonderer Bedeutung sind, wie schon erwähnt, Säure-Basen-Gleichgewichte, an welchen Farbindicatoren beteiligt sind. Es hängt mit der Entwicklung des Säure-Basen-Begriffs zusammen, daß man bisher die Indicator-Reaktionen beinahe ausschließlich für das Studium von „Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen“ in wäßrigen Lösungen benutzt hat. In seinem Buch: „Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration“ schreibt z. B. Michaelis<sup>8)</sup>: „Irgendwelche Indicator-Methoden in öligen Phasen anzuwenden, ist bis heute ganz sinnlos. Die Aufdeckung dieser großen Lücke ist das einzige, was wir heute hierüber mitteilen können“. Und in ähnlicher Weise haben andere Autoren sich ausgesprochen.

Nichtsdestoweniger ist die Anwendung von Farbindicatoren in nicht-wäßriger, z. B. benzolischer, Lösung ebensogut möglich wie in wäßriger Lösung, und solche Messungen sind für die Stärke-Bestimmung von Säuren und Basen in Benzol tatsächlich von größtem Wert. Wenn von einigen Autoren gefunden worden ist, daß Säuren und Basen gegen Indicatoren in nicht-wäßriger Lösung oder in reinem flüssigem Zustand „unempfindlich“ sind<sup>9)</sup>, so ist dieser Befund daraus zu erklären, daß man für den Versuch ungeeignete Indicatoren, d. h. Indicatoren von unrichtiger Stärke, angewandt hat.

Der Behandlung von Indicator-Gleichgewichten ist Schema (3) zugrunde zu legen. Wir wollen zuerst die vereinfachende Annahme machen, daß die Moleküle der unter dieses Schema fallenden Säuren und Basen durch die dort angewandten, dem Schema genügenden Symbole dargestellt werden können. Nach Gleichung (7) haben wir dann:

$$\frac{K_I}{K} = \frac{c_{I_B}}{c_{I_A}} \cdot \frac{c_A}{c_B} \dots \dots \dots (8)$$

Aus der Zusammensetzung der Puffer-Lösung und dem Farbton des Indicators lassen sich die Stärke-Konstanten  $K$  und  $K_I$  vergleichen. Oder es lassen sich, was in der Regel einfacher ist, die Stärke-Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  aus den Verhältnissen  $c_{A_1}/c_{B_1}$  und  $c_{A_2}/c_{B_2}$ , die derselben Indicator-Farbe entsprechen, berechnen.

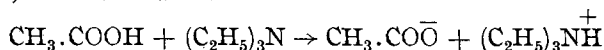
Die Puffer-Lösung, mit der hier gearbeitet wird, ist ein einfaches Puffer-System: wenn z. B. A Essigsäure ist, muß B das Acetat-Ion sein. Nun muß natürlich neben dem Acetat-Ion auch ein positives Ion vorhanden sein, das

<sup>7)</sup> vergl. Brönsted, Om Syre- og Base-Katalyse, S. 73.

<sup>8)</sup> L. Michaelis, Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, S. 131 [1922].

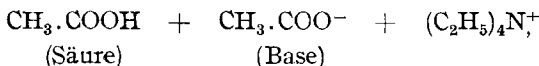
<sup>9)</sup> vergl. z. B. Franklin, Journ. Washington Acad. Science **2**, 215 [1904]; Hantzsch, B. **60**, 1933 [1927].

die Bedingung erfüllt, erstens mit dem Acetat-Ion ein genügend lösliches Salz zu bilden, zweitens von so schwach saurem Charakter zu sein, daß die Konzentration des Acetat-Ions durch die Säure-Basen-Reaktion damit nicht wesentlich verändert wird. Würde man versuchen, die Essigsäure-Lösung durch Zusatz einer starken, elektrisch neutralen Base, wie Piperidin oder Triäthylamin, nach dem Schema:



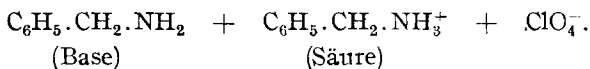
in Acetat-Ionen zu verwandeln, so würde man finden, daß diese Reaktion in Benzol-Lösung sehr unvollständig verläuft. Um der Essigsäure das Proton zu entnehmen, bedarf es in Benzol-Lösung viel stärkerer Basen als selbst der stärksten elektrisch neutralen.

Man kann aber aus wäßriger Lösung das Acetat eines nicht-sauren Kations, z. B. das Tetraäthyl-ammoniumacetat, darstellen und dieses in das benzolische Medium, worin es sich unverändert auflöst, überführen<sup>10)</sup>. Dieser Puffer wird also folgendermaßen zusammengesetzt:

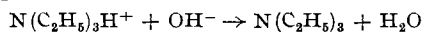


wo das positive Ion indifferent ist.

Ist die Base des Puffers elektrisch neutral, so muß die Säure ein positives Ion sein, und die Lösung sollte dann auch ein negatives, indifferentes Ion enthalten. Während es nicht schwierig ist, positive Ionen von indifferentem Charakter aufzufinden, kann die Aufgabe, negative Ionen von nicht-basischem Charakter zu schaffen, kaum gelöst werden. Am wenigsten basisch ist wohl das Perchlorat-Ion; so z. B. wird mit Benzylamin als Base der einfache Puffer, wenn dieses negative Ion angewandt würde:



<sup>10)</sup> Es wird vielleicht nützlich sein, hier die viel diskutierte Frage der Basizitäts-Verhältnisse der Amine und quaternären Ammoniumbasen im Lichte der neuen Auffassung der Säuren und Basen zu betrachten. Der basische Bestandteil des Tetraäthyl-ammoniumhydroxyds ist das OH<sup>-</sup>-Ion, mit dem sich das Ion N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>, ganz wie das Ion K<sup>+</sup>, in gemeinsamer Lösung befinden kann, ohne die Basizität zu verändern, da diese Ionen beide nicht-sauren Charakters sind. Wäre aber in der Lösung (statt N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>) das Ion N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H<sup>+</sup>, oder N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> ..... NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, so würde die Lösung saure Ionen enthalten, die sich mit größeren Mengen der Base OH<sup>-</sup> nicht in gemeinsamer Lösung befinden können. Es würde die Reaktion:



weitgehend verlaufen, und somit der basische Charakter der Lösung stark abgeschwächt werden. Die Verhältnisse sind den an komplexen Metallaminen gefundenen ganz analog. Während Hexamin-kobaltihydroxyd eine ebenso starke Base ist wie KOH, weil das Kation nicht-sauer ist, wird das OH-Ion vom Aquo-pentamin-kobalti-Ion, das Säure-Natur besitzt, praktisch vollständig eliminiert.

Solche Unterschiede sind also in sehr einfacher Weise auf das Vorhandensein oder Nicht-Vorhandensein von beweglichen Protonen (Säure-Natur) in den Ammin-Kationen zurückzuführen und bedürfen nicht der komplizierten Erklärungsversuche, die von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden sind; vergl. Sidgwick: The Electronic Theory of Valence, S. 96 [1927].

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß das Proton in geringem Maße vom Benzylammonium-Ion zum Perchlorat-Ion übergehen würde. Ferner sind die meisten Perchlorate in Benzol zu schwer löslich, um praktisch brauchbare Puffer-Lösungen liefern zu können. Das Chlor-Ion ist eine viel stärkere Base als  $\text{ClO}_4^-$  und aus diesem Grunde weniger brauchbar, es gibt aber etwas löslichere Salze.

Der Begriff eines „Salzes“ ist hier in Übereinstimmung mit unserer Definition in Kap. 2 angewandt worden. Wie schon erwähnt, sind die Ionen des Salzes in Benzol-Lösung praktisch vollständig elektrisch assoziiert. Der Fall mag aber auch eintreten, daß die elektrischen Ladungen im Assoziations-Komplex einander neutralisieren, wodurch die Salz-Eigenschaften des Komplexes verschwinden und auch die Aciditäts- und Basizitäts-Verhältnisse derselben gänzlich verändert werden. Dies ist ein Übergang vom „elektrovalenten“ in den „kovalenten“ Zustand. Derartige Komplikationen sollen in dieser Abhandlung jedoch nicht berücksichtigt werden.

Für Untersuchungen über Indicator-Gleichgewichte und die Stärke von Säuren und Basen sind natürlich die einfachen Puffer-Lösungen besonders geeignet. Doch ist es aus den oben angedeuteten Gründen nicht immer möglich, eine teilweise Umwandlung des einfachen Puffers in ein doppeltes Puffer-System zu vermeiden.

Weiter unten sollen die Resultate mitgeteilt werden, die aus einigen Beobachtungen über Säure- und Basen-Stärke auf Grundlage der Formel (8) erhalten worden sind. In den meisten Fällen ist das Verhältnis  $\frac{K_i}{K}$  aus Beobachtungen berechnet, bei denen der Indicator Halbumschlag gezeigt hat. Die Konzentration des Indicators war zwischen  $1/2000$ - und  $1/10000$ -molar,  $c_A$  und  $c_B$  zwischen  $1/1000$  und  $1/100$ . Hierbei ist mit normaler Molekülgröße der verwendeten Stoffe gerechnet. Aus diesem Grunde, und überhaupt weil (8) ein Idealgesetz ist, sind die Ergebnisse nur unter den angeführten Versuchsbedingungen gültig.

Tabelle der untersuchten Säuren,  
nach ihrer Stärke in Benzol geordnet.

1. Chlorwasserstoff,	13. Neutralrot,
2. Methylrot,	14. <i>m</i> -Chlor-benzoesäure,
3. Dimethylgelb,	15. Brom-kresolgrün,
4. Trichlor-essigsäure,	16. Benzyl-ammonium-Ion,
5. Dichlor-essigsäure,	17. Ameisensäure,
6. Pikrinsäure,	18. Phenyl-essigsäure,
7. <i>o</i> -Nitro-benzoesäure,	19. Benzoesäure,
8. Monochlor-essigsäure,	20. Essigsäure,
9. Salicylsäure,	21. Isoamyl-ammonium-Ion,
10. Brom-phenolblau,	22. Brom-kresolpurpur,
11. $\beta$ -Dinitro-phenol,	23. Piperidinium-Ion,
12. <i>o</i> -Chlor-benzoesäure,	24. Brom-thymolblau.

Die Reihenfolge der Säure-Stärke in Benzol ist, wie aus dieser Tabelle hervorgeht, für Säuren desselben Typus annähernd die gleiche wie in Wasser. Der Einfluß der elektrischen Ladung ist aber sehr ausgesprochen. Die positiven Ionen sind viel stärker als aus ihrer Stellung in wäßriger Lösung ohne elektrischen Effekt zu erwarten wäre. Auch die Indicatoren mit Zwitter-

Ionen-Struktur zeigen eine relativ sehr bedeutende Stärke-Zunahme. Der für freie Ionen theoretisch vorauszusetzende Einfluß der Mediums wird also von der elektrischen Assoziation keineswegs kompensiert.

Auf die provisorische Natur dieser Messungen soll aber ausdrücklich hingewiesen werden. Der genauen quantitativen Untersuchung von Säure- und Basen-Stärken in Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln muß ein eingehendes Studium des Molekularzustandes in diesen Lösungsmitteln vorangehen.

Kopenhagen, Juli 1928.

### 319. E. Zintl und O. Kohn: Nachtrag zu unserer Abhandlung: Über radikal-artige Alkalisalze einer neuen Stickstoff-Sauerstoff-Säure<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 11. August 1928.)

Von der Redaktion des Gmelinschen Handbuches werden wir freudlichst darauf aufmerksam gemacht, daß schon Maxted<sup>2)</sup> 1917 die von uns beschriebene Verbindung  $\text{Na}_2\text{NO}_2$  in Händen hatte. Maxted untersuchte sie jedoch nicht näher, sondern gibt nur an, daß bei Einwirkung von Wasser neben freiem Wasserstoff Natriumnitrit und Natriumhydroxyd, aber kein Hyponitrit entstehe. Wir konnten dagegen in der Lösung Hyponitrit und in den gasförmigen Produkten keinen Wasserstoff, sondern nur Stickstoff und Stickoxydul nachweisen. Maxted fand wahrscheinlich deshalb kein Hyponitrit, weil beim Überleiten feuchten Stickstoffs über  $\text{Na}_2\text{NO}_2$  das gebildete Hyponitrit infolge der starken Erwärmung zerfällt.

Wir sind Hrn. Prof. Dr. R. J. Meyer für den Hinweis sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> E. Zintl und O. Kohn, B. **61**, 189 [1928].

<sup>2)</sup> E. B. Maxted, Journ. chem. Soc. London **111**, 1016 [1917].

### Berichtigungen.

Jahrg. **61**, Heft 7, S. 1514, 48 mm von oben lies: „Tetraoxy-chalkon“ statt „Tetrahydro-oxy-chalkon“.

Jahrg. **61**, Heft 7, S. 1515, 115 mm von oben lies: „wasser-haltig“ statt „wasser-frei“.

Jahrg. **61**, Heft 7, S. 1525, 10 mm von oben lies: „Kertész“ statt „Kertécz“.