

81. Über Ionenassoziation und Absorptionsspektrum III¹⁾

von H. v. Halban und M. Litmanowitsch.

(15. III. 43.)

In der ersten Veröffentlichung dieser Reihe wurde kurz über die Ergebnisse der Untersuchung von Lösungen der Pikrinsäure in wasserhaltigem Dioxan berichtet. Die Messung der Lichtabsorption ergab nichtreproduzierbare Werte und während auf Grund der Deutung, die uns die einzig mögliche schien — Bildung von assoziierten Ionenpaaren $H_3O^+ \cdot Pi'^2$) — Gültigkeit des *Beer'schen* Gesetzes zu erwarten gewesen wäre, zeigten sich erstaunlich grosse Abweichungen von diesem Gesetz, in dem Sinne, dass mit wachsender Konzentration der Pikrinsäure der Wert des molekularen Extinktionskoeffizienten ϵ ausserordentlich stark abnahm.

Diese Versuche, die abseits von dem eigentlichen Thema der Dissertation von *Szigeti* lagen, wurden erst kurz vor deren Beendigung ausgeführt, damals nicht weiter verfolgt und erst später wieder aufgenommen. Inzwischen war eine Veröffentlichung von *Hess* und *Frahm* über die Reinigung von Dioxan erschienen³⁾. Diese Forscher hatten gefunden, dass Dioxan empfindlicher gegen den Sauerstoff der Luft ist, und zwar umso empfindlicher, je weniger weitgehend es gereinigt ist. Darnach schien es geboten, die Versuche mit einem Präparat von Dioxan zu wiederholen, das unter Berücksichtigung der Erfahrungen von *Hess* und *Frahm* gereinigt war, und auch der Reinheit des verwendeten Wassers besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Ohne auf die allmähliche Verbesserung der Resultate unserer Messungen durch die zunehmende Reinheit der Lösungsmittel im einzelnen einzugehen⁴⁾ sei zunächst das wesentliche Ergebnis dieser Versuche wiedergegeben (vgl. Tab. 1–3).

Diese Zahlen zeigen:

1. Die Abweichungen vom *Beer'schen* Gesetz sind umso kleiner, je reiner Dioxan und Wasser sind⁵⁾.

¹⁾ I. H. v. Halban und B. Szigeti, Helv. **20**, 746 (1937); II. H. v. Halban und M. Litmanowitsch, Helv. **24**, 38 (1940).

²⁾ Der Kürze halber wird das Anion der Pikrinsäure mit Pi' bezeichnet.

³⁾ K. Hess und H. Frahm, B. **71**, 2627 (1938).

⁴⁾ S. u. unter „Experimentelles“.

⁵⁾ Die angeführten Zahlen sind für Lösungen in Dioxan-Wassergemischen durch photoelektrische Messungen gewonnen. Bezüglich der Lösungen in wasserfreiem reinstem Dioxan vergleiche Figur 1, wo die spektrographisch gewonnenen Absorptionsspektren wiedergegeben sind. Die Gültigkeit des *Beer'schen* Gesetzes geht aus der Tatsache hervor, dass die Punkte für verschiedene Konzentrationen der Pikrinsäure innerhalb der Versuchsfehler auf der gleichen Kurve liegen. Mit Ausnahme der ersten Angabe in Tabelle 1 beziehen sich alle Angaben auf „reinstes“ Dioxan und Wasser (vgl. Experimenteller Teil).

2. Sie nehmen mit zunehmendem Wassergehalt zunächst ab, werden bei 4,77 % Wasser so klein, dass sie bereits unter der Fehlergrenze z. B. okularer spektrophotometrischer Messungen liegen und nehmen bei weiter steigendem Wassergehalt wieder zu, um nach Durchlaufen eines Maximums wieder abzunehmen, wenn sich die zunehmende Dissoziation geltend macht.
3. Bei gegebenem Wassergehalt sinken die Abweichungen mit steigender Konzentration der Pikrinsäure.

Tabelle 1.

| HPI in Dioxan-2% Wasser | $\Delta \epsilon$ in % bei 405 m μ |
|--|---|
| nur zweimal über Natrium destilliertes Dioxan (s. exp. Teil) | 1100 |
| reinstes Dioxan und Wasser | 72,8 |

$\Delta \epsilon$ in % = Abweichung vom *Beer'schen* Gesetz für das Konzentrationsverhältnis 1 : 9.

Tabelle 2.

| % Wasser | Konzentrationsverhältnis | Konzentration der Säure | Abweichung vom <i>Beer'schen</i> Ges. bei 436 m μ |
|----------|--------------------------|---|---|
| 2 | 1 : 9,40 | $6,747 \times 10^{-2}$ und $7,180 \times 10^{-3}$ | 45,4% |
| 4,77 | 1 : 9,40 | $6,521 \times 10^{-2}$ „ $6,937 \times 10^{-3}$ | 0,79% |
| 9,1 | 1 : 7,30 | $6,363 \times 10^{-2}$ „ $8,712 \times 10^{-3}$ | 4,10% |
| 15,26 | 1 : 7,30 | $1,127 \times 10^{-2}$ „ $1,540 \times 10^{-3}$ | 31,5% |
| 50 | 1 : 7,30 | $4,732 \times 10^{-3}$ „ $6,479 \times 10^{-4}$ | 2,2% |

Tabelle 3.

| Konzentration der Säure in Dioxan-2% Wasser | $\Delta \epsilon$ in % |
|---|------------------------|
| $6,747 \times 10^{-2}$ und $7,180 \times 10^{-3}$ | 9,5 |
| $9,803 \times 10^{-3}$ „ $1,051 \times 10^{-3}$ | 31,6 |
| $9,911 \times 10^{-4}$ „ $1,062 \times 10^{-4}$ | 72,8 |

$\Delta \epsilon$ in % = Abweichung vom *Beer'schen* Gesetz für das (ungefähre) Konzentrationsverhältnis 1 : 9 bei 405 m μ .

Diese Ergebnisse stehen, wie im folgenden dargelegt wird, im Einklang mit der Annahme, dass die gelbe Färbung bzw. die Lichtabsorption im Sichtbaren, die durch Zusatz von Wasser zu der Lösung der Pikrinsäure in Dioxan entsteht, auf der Bildung von assoziierten Ionenpaaren $H_3O^+ \cdot Pi'$ beruht, dass aber die verwendeten Lösungsmittel immer noch Spuren einer als Base wirkenden Verunreinigung enthielten, die natürlich durch Pikratbildung Gelbfärbung bewirkt.

Inwieweit diese Verunreinigung unmittelbar nach der Reinigung der Lösungsmittel schon in diesen vorhanden war oder erst durch die bei uns während der Messungs-Operationen nicht vermiedene Berührung mit der Luft entstand, bleibe dahingestellt. Es konnte aber gezeigt werden, dass durch die Einwirkung von Sauerstoff auf Dioxan tatsächlich eine als Base wirkende Verunreinigung entsteht (s. Exp. Teil).

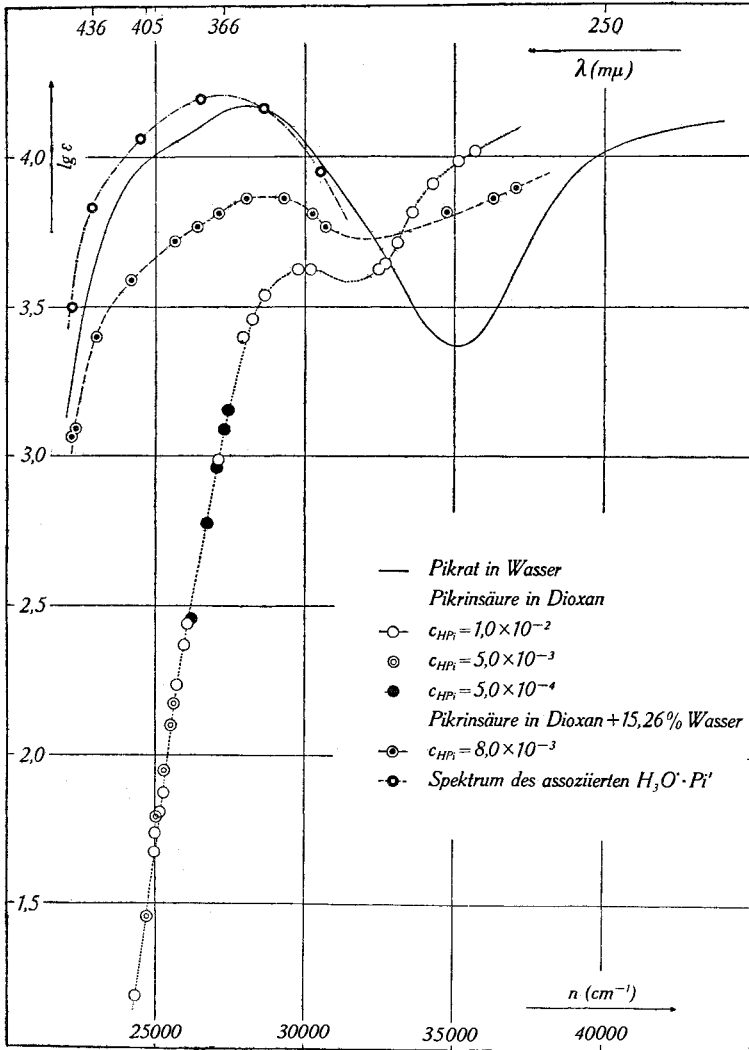
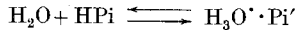


Fig. 1.

Wie schon in der Abhandlung I dargelegt wurde, ist auf Grund der Annahme, dass die Gelbfärbung wasserhaltiger Lösungen von

Pikrinsäure in Dioxan bei kleinem Wassergehalt auf assoziierte Ionenpaare $H_3O^+ \cdot Pi'$ zurückzuführen ist, Gültigkeit des *Beer'schen* Gesetzes zu erwarten, wenn für das Gleichgewicht



das Massenwirkungsgesetz gilt und wenn die molare Konzentration des Wassers gross gegenüber derjenigen der Säure ist. Letztere Bedingung war bei unseren Messungen stets erfüllt: der kleinste Wassergehalt, 2%, entspricht einer molekularen Konzentration von 1,1, die höchste Säurekonzentration betrug 7×10^{-2} , meist aber viel weniger.

Enthält nun das Lösungsmittel in geringer Konzentration eine basische Verunreinigung, so wird, wenn man Pikrinsäure in einem solchen Lösungsmittel auflöst, sich das Pikrat der als Verunreinigung anwesenden Base bilden¹⁾ und einen entsprechenden Beitrag zur Lichtabsorption im Sichtbaren liefern. Da dieser Beitrag konstant ist, macht er relativ umso mehr aus, je geringer die Gesamtkonzentration der Pikrinsäure ist. Das *Beer'sche* Gesetz kann also nicht gelten und aus der Messung wird sich ein umso grösserer Wert für ϵ ergeben, je geringer die Gesamtkonzentration der Säure ist. Man wird also erwarten, dass mit steigender Konzentration der Pikrinsäure der Wert von ϵ sinkt und sich asymptotisch einem Grenzwert nähert. Die Abweichung vom *Beer'schen* Gesetz wird also umso geringer sein, je grösser die verglichenen Konzentrationen sind. Da andererseits mit steigendem Wassergehalt der in Form des assoziierten Ionenpaares $H_3O^+ \cdot Pi'$ vorhandene Anteil der Säure zunimmt, wird der Gehalt an basischer Verunreinigung einen umso kleineren Fehler bedingen, je grösser der Wassergehalt ist²⁾.

Zur Prüfung der Zulässigkeit unserer Deutung wurden nun weitere Versuche ausgeführt.

Wenn die oben erwähnte Annahme zutrifft, ist unter anderem folgendes zu erwarten: Setzt man einer Lösung von Pikrinsäure in wasserhaltigem Dioxan eine viel stärkere Säure in wachsender Konzentration zu, sollte der Wert von ϵ zunächst stark sinken, weil die Pikrinsäure durch die Mineralsäure aus dem Pikrat der basischen Verunreinigung „verdrängt“ wird. Ein weiterer Zusatz an starker Säure sollte dagegen unter den genannten Voraussetzungen keinen Einfluss haben. Dies wird natürlich nur so lange der Fall sein, als keine merkliche Dissoziation eintritt. Und es wäre zu erwarten, dass man durch Zusatz einer starken Säure einerseits und Erhöhung

¹⁾ Es wird hier vorausgesetzt, dass die Verunreinigung praktisch vollständig in das Pikrat verwandelt wird, dass ihre Basenstärke also nicht zu klein ist.

²⁾ Aus den Abweichungen vom *Beer'schen* Gesetz errechnet sich die Grössenordnung der Konzentration der Verunreinigung in dem reinsten von uns verwendeten Dioxan zu 3×10^{-6} .

der Konzentration der Pikrinsäure andererseits zu demselben Endwert gelangt.

Tabelle 4.
Dioxan mit 4,77% Wasser.

| C_{HClO_4} | ϵ | C_{HClO_4} | ϵ |
|----------------------|------------|----------------------|------------|
| 0 | 227 | $1,1 \times 10^{-2}$ | 79 |
| 1×10^{-4} | 95 | $1,1 \times 10^{-1}$ | 62 |
| 2×10^{-4} | 88 | 1,1 | 15 |
| $1,2 \times 10^{-3}$ | 79 | | |

Tabelle 5.
Dioxan mit 9,1% Wasser.

| C_{HClO_4} | ϵ | C_{HClO_4} | ϵ |
|----------------------|------------|-----------------------|------------|
| 0 | 767,8 | $1,13 \times 10^{-2}$ | 508,0 |
| 1×10^{-4} | 611,3 | $2,13 \times 10^{-2}$ | 499,2 |
| 2×10^{-4} | 590,6 | $1,21 \times 10^{-1}$ | 395,4 |
| 3×10^{-4} | 580,2 | 1,12 | 41,7 |
| $1,3 \times 10^{-3}$ | 533,2 | | |

Tabelle 6.
Dioxan mit 2% Wasser.

| C_{HPi} | ϵ | C_{HPi} | ϵ |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| $1,06 \times 10^{-4}$ | 180 | $7,18 \times 10^{-3}$ | 65 |
| $9,91 \times 10^{-4}$ | 104 | $9,80 \times 10^{-3}$ | 61 |
| $1,05 \times 10^{-3}$ | 89 | $6,74 \times 10^{-2}$ | 58 |

Tabelle 7.
Dioxan mit 4,77% Wasser.

| C_{HPi} | ϵ | C_{HPi} | ϵ |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| $6,51 \times 10^{-4}$ | 227 | $6,94 \times 10^{-3}$ | 74,0 |
| $1,04 \times 10^{-3}$ | 120 | $6,52 \times 10^{-2}$ | 73,5 |

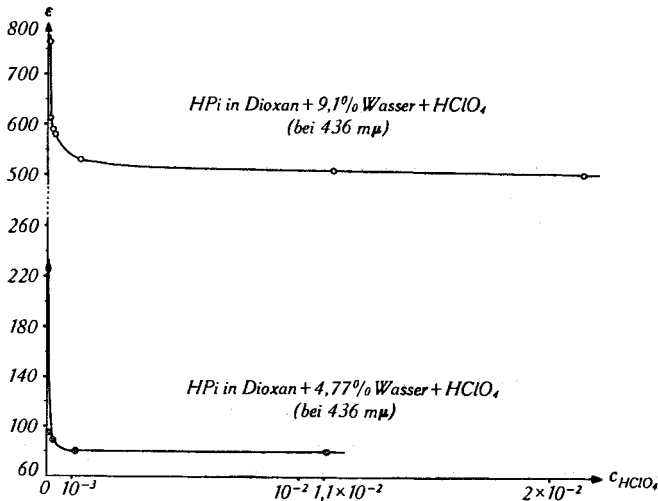


Fig. 2.

Die Tabellen 4—7 und die Figuren 2 und 3 zeigen, inwieweit diese Erwartungen erfüllt werden. Es ergibt sich, dass bei Zusatz von starken Mineralsäuren zunächst der steile Abfall erfolgt, der der „Verdrängung“ der Pikrinsäure entspricht, und dass dann der nahezu horizontale Verlauf, der nach den gemachten Annahmen zu

erwarten wäre, eintritt. Auch entspricht der Wert von ε in diesem horizontalen Stück, wenn auch nicht exakt, dem, den man ohne Zusatz bei steigender Konzentration der Pikrinsäure erreicht. Dagegen können wir für die Tatsache, dass bei weiterer Steigerung der Konzentration der Mineralsäure, ungefähr oberhalb 5×10^{-2} , der Wert von ε schliesslich weiter abfällt¹⁾, keine Erklärung geben, es sei denn, dass sich in diesem Konzentrationsbereich die Abweichung von der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, also die Änderung der Aktivitätskoeffizienten, bereits geltend macht.

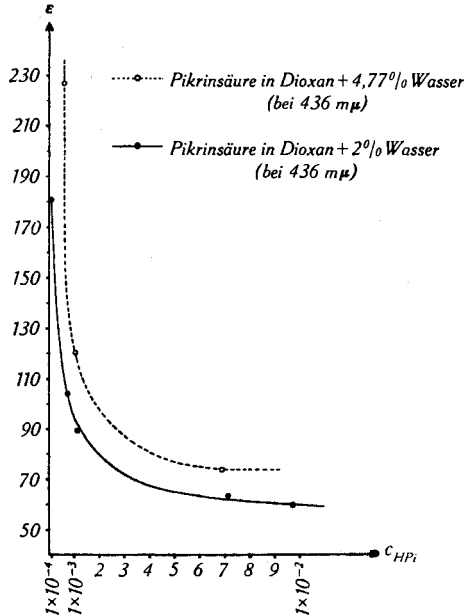


Fig. 3.

Bestünde die „gelbe Form“ vollständig oder zu einem erheblichen Teil aus freien Ionen, oder mit anderen Worten, läge nicht nur „Ionisation“, sondern auch „Dissoziation“ vor²⁾, ergäbe sich natürlich eine ganz andere Abhängigkeit des ε von der Konzentration der Mineralsäure bzw. der Pikrinsäure. Gleichgültig, ob man auch hier die Anwesenheit einer basischen Verunreinigung annimmt oder nicht, müsste ε monoton abnehmen und noch innerhalb des Konzentrationsbereiches der Perchlorsäure, wo es tatsächlich nur um etwa 11 % abfällt, um wenigstens zwei Zehnerpotenzen abfallen!

¹⁾ In die Figuren konnten diese höheren Werte der Konzentration der Perchlorsäure nicht aufgenommen werden, weil sonst der Abszissenmasstab für die kleineren Werte zu klein geworden wäre, sie können aber den Tabellen 4—5 entnommen werden.

²⁾ Vgl. z. B. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, 1940, 52.

Zur Berechnung des ionisierten Anteils, den wir mit β bezeichnen wollen, benötigt man den Wert des molekularen Extinktionskoeffizienten ε' für die ionisierte Form. Dieser lässt sich aber nur auf Grund mehr oder weniger wahrscheinlicher Annahmen ermitteln. Denn man hat es ja zunächst mit zwei Unbekannten zu tun: β und ε' . Diese Aufgabe lässt sich ohne Hilfsannahme nur dann einigermaßen exakt lösen, wenn man über Systeme verfügt, in denen β nicht zu klein ist und wenn es ausserdem einen Spektralbereich gibt, wo die Form, auf die sich β bezieht, viel schwächer absorbiert als die andere Form. Natürlich bestünde diese Schwierigkeit nicht, wenn man Systeme herstellen könnte, wo $\beta = 1$ ist. Das ist aber im vorliegenden Falle nicht möglich, weil wir uns ja auf Wassergehalte beschränken müssen, wo voraussichtlich die Dissoziation vernachlässigt werden kann¹⁾. In solchen ist aber, wie aus unseren Absorptionsmessungen hervorgeht, β klein (s. unten Tab. 8).

Im Falle der Pikrinsäure in Dioxan-Wassergemischen liegen die Dinge aber nicht so. Es gibt keinen Spektralbereich, wo man die Lichtabsorption der „ionisierten“ Form neben der der nichtionisierten Molekeln vernachlässigen kann, und auch keinen, wo man die Absorption der assoziierten Ionenpaare neben der der freien Ionen vernachlässigen könnte. Aber man kann doch für β bzw. den Extinktionskoeffizienten des assoziierten Ionenpaares, auf Grund sehr wahrscheinlicher Annahmen einen zum mindesten der Grössenordnung nach sicher richtigen Wert gewinnen und so zum Ziel gelangen.

Wie Fig. 2 der Abhandlung I zeigt, unterscheiden sich die Spektren der Ammoniumpikrate, in denen kein, ein, zwei und drei Wasserstoffatome des Ammoniums durch Alkyl ersetzt sind, in reinem Dioxan kaum merklich voneinander. Dagegen findet eine sprunghafte Änderung beim Übergang zum Spektrum des Tetraalkylammonium-Pikrats statt²⁾. Die Absorptionskurven der nicht quarternären und der quarternären Salze schneiden sich bei etwa 350 m μ . Man dürfte wohl keinen wesentlichen Fehler begehen, wenn man annimmt, dass das Spektrum des assoziierten Ionenpaares $H_3O^+ \cdot Pi'$ ebenfalls, wenigstens ungefähr, durch diesen Schnittpunkt geht. Damit hätte man die Grundlage zur Berechnung des Wertes von β .

¹⁾ Im Falle der Salpetersäure lag die Sache anders. Dort durfte man annehmen, dass der Extinktionskoeffizient der „dritten Form“, des assoziierten Ionenpaares, bei 313 m μ genügend klein gegenüber dem des Ions sei. Ein etwaiger Einfluss des variierenden „Lösungsmittels“ auf den Wert von ε des Ions wurde vernachlässigt. Vgl. *H. v. Halban* und *J. Eisenbrand*, Zur Kenntnis des Zustands starker Elektrolyte in konz. Lösung. II. Die Salpetersäure, *Z. physikal. Ch.* **132**, 433 (1928).

²⁾ Analog verhalten sich die Dipolmomente dieser Salze, vgl. *J. A. Geddes* und *C. A. Kraus*, *Faraday* **32**, 585 (1936).

Mit dem so erhaltenen Wert von β kann man dann das ganze Spektrum des assoziierten Ionenpaars auf Grund der Beziehung

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon - (1 - \beta) \varepsilon_{\text{HPI}}}{\beta}$$

berechnen. Das Ergebnis findet sich in Fig. 1¹⁾. Man sieht also, dass tatsächlich das Spektrum einer wasserhaltigen Lösung von Pikrinsäure in Dioxan sich aus dem Spektrum der nichtionisierten Molekeln der Säure und einem typischen Ionen-Spektrum zusammensetzen lässt.

Aus dem so konstruierten Spektrum des assoziierten Ionenpaares und dem Spektrum der nichtdissoziierten Molekeln wurden für die verschiedenen Wassergehalte und Säurekonzentrationen die Werte von β berechnet, die in der Tabelle 8 zusammengestellt sind. Für die Wassergehalte oberhalb 15,3% sind keine β -Werte aufgenommen, da dort die Dissoziation bereits zuviel ausmachen würde.

Tabelle 8.

| % Wasser | Konzentration der Säure | ε bei 436 $m\mu$ | β |
|----------|-------------------------|------------------------------|---------|
| 0 | $9,965 \times 10^{-3}$ | 3,42 | — |
| 2 | $9,788 \times 10^{-3}$ | 10,29 | 0,00102 |
| 4,77 | $9,508 \times 10^{-3}$ | 73,47 | 0,0104 |
| 6,55 | $9,330 \times 10^{-3}$ | 171,2 | 0,0248 |
| 9,1 | $9,076 \times 10^{-3}$ | 385,4 | 0,0570 |
| 15,26 | $8,461 \times 10^{-3}$ | 1831 | 0,270 |
| 33,34 | $6,656 \times 10^{-3}$ | 5706 | |
| 44,45 | $5,546 \times 10^{-3}$ | 6032 | |
| 50,00 | $4,992 \times 10^{-3}$ | 6113 | |

¹⁾ Als Grundlage diente das Absorptionsspektrum der Lösungen von Pikrinsäure in Dioxan mit 15,3% Wasser, vgl. Figur 1. Die Erwägung aller Tatsachen lässt die Möglichkeit zu, dass bei diesem Wassergehalt die Dissoziation bereits nicht mehr vernachlässigt werden kann, woraus sich ein gewisser Fehler in dem berechneten Wert von β ergäbe. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass eine nicht sehr grosse Änderung in der Wahl des Wertes von β zwar eine Verzerrung des Spektrums der „gelben Form“ zur Folge hätte, dass aber unter allen Umständen ein „Ionen-Spektrum“ herauskäme, d. h. ein Spektrum, das eine Bande aufweist, die in bezug auf ungefähre Lage und Höhe derjenigen der Spektren der Salze entspricht.

Tatsächlich hat die oben gemachte Annahme (gemeinsamer Schnittpunkt bei etwa 360 $m\mu$) zu einem Spektrum für das assoziierte Ionenpaar geführt, das aller Wahrscheinlichkeit nach im langwelligen Teil zu hoch liegt. Denn aus Analogiegründen müsste man erwarten, dass das Spektrum des assoziierten Ionenpaares $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{Pi}'$ in seiner Lage eher dem des assoziierten Ionenpaares $\text{NH}_4^+ \cdot \text{Pi}'$ entspricht als dem des quarternären Salzes. Nun liegt aber das von uns auf Grund jener Annahme konstruierte Spektrum im Langwelligen ebenso hoch wie das des quarternären Salzes! Dies hat zur Folge, dass unsere so berechneten β -Werte wahrscheinlich zu klein sind. Für die von uns gezogenen Schlüsse

Wenn auch die bisher besprochenen Ergebnisse entschieden für die vertretene Deutung sprechen, schien es uns doch sehr erwünscht, diese Deutung durch möglichst viele Tatsachen zu stützen bzw. zu beweisen. Hierfür kann man zunächst die Grösse bzw. Kleinheit der Abweichungen vom *Beer'schen* Gesetz heranziehen. Dieses Gesetz ist für Lösungen von Elektrolyten erfüllt in zwei Grenzfällen: Bei praktisch vollständiger Dissoziation und bei praktisch vollständiger Nicht-Dissoziation. Qualitativ kann man also schon sagen: Wenn z. B. in der Lösung mit 4,77 % Wasser die Abweichungen vom *Beer'schen* Gesetz so klein sind, besteht entweder nur ganz geringe oder sehr weitgehende Dissoziation. Legt man wieder Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes zugrunde, ergeben sich unter der Annahme, dass die Färbung nur auf freien Ionen beruht, für die Dissoziationsgrade der Lösungen mit den Konzentrationen $6,52 \times 10^{-2}$ und $6,94 \times 10^{-3}$ die Dissoziationsgrade 0,992 und 0,999. Diese Werte müssten sich aber natürlich auf die totale Konzentration an Pikrinsäure beziehen¹⁾. Das ist aber ausgeschlossen, weil andererseits ja aus der Grösse der Lichtabsorption sich ergibt, dass der in „ionisierter Form“ vorhandene Bruchteil nur 0,0104 (s. Tab. 8) beträgt!

Man gelangt zu einem analogen Ergebnis, wenn man zum Vergleich die Resultate heranzieht, die mit Lösungen von Salzen erhalten wurden. Diese sind natürlich viel stärkere Elektrolyte als die Pikrinsäure, ihre Stärke wird dagegen von der Grössenordnung derjenigen des assoziierten Ionenpaares sein.

ist das aber insofern ohne Belang, als diese, falls die richtigen Werte von β höher liegen, als die von uns verwendeten erst recht gelten würden.

Das Spektrum des assoziierten Ionenpaares wurde nur bis zu der Wellenzahl 30500 bzw. der Wellenlänge 328 $m\mu$ konstruiert, weil im kurzwelligeren Gebiet wegen des sehr flachen Verlaufs des Spektrums der Lösung mit 15,3% Wasser die Unsicherheit der erhaltenen Werte zu gross würde.

1) Denn es sind nur folgende Möglichkeiten denkbar:

1) Die Lichtabsorption beruht praktisch nur auf assoziierten Ionenpaaren, zwischen diesen, dem Wasser und den nichtdissoziierten Molekeln besteht ein Gleichgewicht, für das (mehr oder weniger genau) das Massenwirkungsgesetz gilt. Dann ist Gültigkeit des *Beer'schen* Gesetzes zu erwarten, wenn die molekulare Konzentration des Wassers gross gegenüber derjenigen der Säure ist.

2) Die Lichtabsorption beruht praktisch nur auf freien Ionen, zwischen diesen und den nichtdissoziierten Molekeln herrscht Gleichgewicht. Dies ist der Sachverhalt etwa bei wässerigen Lösungen der Pikrinsäure oder des Dinitrophenols. Dann ist Gültigkeit des *Beer'schen* Gesetzes nur bei praktisch vollständiger Dissoziation möglich, d. h. die oben berechneten β -Werte beziehen sich auf die totale Konzentration.

3) An der Lichtabsorption sind in erheblichem Anteil sowohl freie Ionen als auch assoziierte Ionenpaare beteiligt. Dann könnte das *Beer'sche* Gesetz nur gelten, wenn praktisch vollständige „Ionisation“ herrschte und sich freie und assoziierte Ionen in der Lichtabsorption nicht merklich unterscheiden. Die Möglichkeiten 2) und 3) sind mit der Tatsache unvereinbar, dass der gemessenen Lichtabsorption nur ein kleiner ionisierter Anteil entspricht.

In der folgenden Tabelle 9 sind die Werte der Dissoziationskonstanten K_s des Tetra-isoamylammoniumnitrats für die von uns verwendeten Wasserkonzentrationen neben die Dissoziationskonstanten K_β gestellt, die sich ergäben, wenn man die von uns optisch gefundenen β -Werte als Dissoziationsgrade ansehen wollte. Die Werte für das Nitrat sind auf Grund der von *Fuoss und Kraus*¹⁾ erhaltenen Zahlen für unsere Wassergehalte interpoliert. Wie der Vergleich zeigt, würden sich aus unseren β -Werten, wenn man sie als Dissoziationsgrade betrachten wollte, Dissoziationskonstanten ergeben, die viel grösser wären als diejenigen des Salzes bei gleicher Wasserkonzentration. Es bedarf aber wohl kaum des Hinweises, dass Pikrinsäure sicher ein viel schwächerer Elektrolyt ist als ein quarternäres Ammoniumnitrat. Dieses Salz ist sicher auch stärker als $H_3O \cdot P'$, da im Ammonium alle Wasserstoffatome substituiert sind²⁾.

Tabelle 9.

| % H ₂ O | K_s | K_β |
|--------------------|----------------------|----------------------|
| 2 | 10^{-13} | 1×10^{-8} |
| 4,77 | 10^{-9} | 1×10^{-6} |
| 9,1 | 10^{-6} | 3×10^{-5} |
| 15,3 | $1,6 \times 10^{-4}$ | $8,5 \times 10^{-4}$ |

Um weitere Anhaltspunkte über die Stärke der Pikrinsäure in solchen Lösungsmittelgemischen zu erhalten, wurde geprüft, in welchem Masse Pikrinsäure durch stärkere Säuren aus Pikraten „verdrängt“ wird. (Vgl. Tabelle 10.)

Tabelle 10.

| $c_{(C_2H_5)_4NPi}$ | % Wasser | ϵ der Lösung bei 436 m μ | $c_{\text{Mineralsäure}}$ | $\Delta \epsilon$ | Prozentuale Erniedrigung von ϵ |
|------------------------|----------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------|---|
| $9,833 \times 10^{-5}$ | 4,77 | 0,643 | $1 \times 10^{-4} HClO_4$ | 0,623 | 97 |
| | | | $2 \times 10^{-4} \text{ „}$ | 0,634 | 98,7 |
| $1,035 \times 10^{-4}$ | 0,00 | 0,863 | $1 \times 10^{-4} \text{ „}$ | 0,849 | 97,4 |
| | | | $2 \times 10^{-4} \text{ „}$ | 0,855 | 99,0 |
| $9,697 \times 10^{-5}$ | 4,77 | 0,643 | $1 \times 10^{-4} HCl$ | 0,605 | 94,0 |
| | | | $2 \times 10^{-4} \text{ „}$ | 0,640 | 99,5 |
| $1,035 \times 10^{-4}$ | 0,00 | 0,863 | $1 \times 10^{-4} \text{ „}$ | 0,458 | 53,1 |
| | | | $2 \times 10^{-4} \text{ „}$ | 0,672 | 77,8 |
| | | | $3 \times 10^{-4} \text{ „}$ | 0,761 | 88,2 |

¹⁾ R. M. Fuoss und Ch. A. Kraus, Am. Soc. **55**, 1019 (1933).

²⁾ Ch. A. Kraus, J. Phys. Chem. **43**, 237 (1937); R. M. Fuoss und Ch. A. Kraus, Am. Soc. **55**, 3614 (1933); F. M. Batson und Ch. A. Kraus, Am. Soc. **56**, 2017 (1934).

Es ergibt sich also, dass Überchlorsäure in äquivalenter Konzentration die Pikrinsäure sowohl in wasserfreiem wie in Dioxan mit 4,77 % Wasser zu etwa 97 % verdrängt. Da über die „Stärke“ der Überchlorsäure in wasserfreiem Dioxan oder ähnlichen Lösungsmitteln nichts bekannt ist, kann man aus diesem Ergebnis zunächst nur schliessen, dass Pikrinsäure hier jedenfalls viel schwächer als Überchlorsäure ist. Die Tatsache, dass Salzsäure in Dioxan mit 4,77 % Wasser die Pikrinsäure zu 94 % verdrängt, gibt immerhin etwas mehr Aufschluss. Nach den Messungen von *Owen* und *Waters*¹⁾ ist die Dissoziationskonstante von Salzsäure in Dioxan mit 18 % Wasser bei $25^{\circ} 2 \times 10^{-4}$, mit 30 % Wasser 8×10^{-3} . In Dioxan mit nur 4,77 % Wasser muss sie also viel (mehrere Zehner-Potenzen) kleiner als 2×10^{-4} sein. Hieraus und aus dem Verdrängungsversuch ergibt sich dann, dass die Konstante der Pikrinsäure in dieser Mischung um viele Zehner-Potenzen kleiner sein muss als 2×10^{-4} ²⁾. Wollte man aber die Färbung der Lösung von Pikrinsäure in dieser Mischung auf freie Ionen zurückführen, also β als Dissoziationsgrad ansehen, ergäbe sich für K_c die Grössenordnung 10^{-6} . Dasselbe gilt für Dioxan mit 15,26 % Wasser: Sähe man β als Dissoziationsgrad an (0,27 z. B. in einer Lösung von der Konzentration $8,5 \times 10^{-3}$), so ergäbe sich $K_c = 8,5 \times 10^{-4}$, also ein Wert, der grösser ist als der von *Owen* und *Waters*³⁾ für Salzsäure bei 18 % Wasser gefundene!

Die Frage liegt nun nahe, ob nicht Messungen der Leitfähigkeit Aufschluss über den Zustand der von uns untersuchten Lösungen geben könnten. Hier bestehen aber Schwierigkeiten besonderer Art. Es liegen wohl Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Lösungen von Salzen in Dioxan-Wasser-Gemischen mit geringem Wassergehalt bis herab zu reinem Dioxan vor⁴⁾. Dagegen beschränkten sich die Untersuchungen in Lösungen von Säuren auf solche mit verhältnismässig grossem Wassergehalt: *Owen* und *Waters*⁵⁾ untersuchten Lösungen von Salzsäure in Dioxan-Wasser-Gemischen, deren kleinster Wassergehalt 18 % betrug, *Hartmann* solche bis zu 50 % Wasser herab⁵⁾.

Eine Untersuchung von *R. M. Fuoss* und *Ch. A. Kraus*⁶⁾ zeigt, dass die molekulare Leitfähigkeit von Elektrolyten in Lösungsmitteln

¹⁾ *B. B. Owen* und *G. W. Waters*, *Am. Soc.* **60**, 2371 (1938).

²⁾ Die Dissoziationskonstante des Tetra-isoamylammoniumnitrats auf Grund der Messungen von *Fuoss* und *Kraus* interpoliert für Dioxan mit 4,77 % Wasser ist 10^{-9} (s. o. Tab. 9), diejenige von Salzsäure kann keinesfalls grösser, muss vielmehr erheblich kleiner sein (Anm. 1, S. 780). Darnach sollte die Dissoziationskonstante von Pikrinsäure in der gleichen Mischung wesentlich kleiner sein als 10^{-9} .

³⁾ *B. B. Owen* und *G. W. Waters*, *Am. Soc.* **60**, 2371 (1938).

⁴⁾ *R. M. Fuoss* und *Ch. A. Kraus*, *Am. Soc.* **55**, 21, 1025 (1933).

⁵⁾ *H. Hartmann*, *Z. physikal. Ch. [A]* **191**, 197 (1942).

⁶⁾ *R. M. Fuoss* und *Ch. A. Kraus*, *Am. Soc.* **55**, 21 (1933); vgl. auch *G. Kortüm*, Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen. Band 5. Elektrolytlösungen. Leipzig 1942.

mit sehr kleiner Dielektrizitätskonstante in ihrer Abhängigkeit von der Verdünnung einen abnormen Verlauf aufweist: Es tritt ein Minimum auf, das bei umso grösserer Verdünnung liegt, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Einfache Schlüsse sind dann nur bei Konzentrationen unterhalb des Minimums möglich.

Um also Dissoziationsgrade mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen der Pikrinsäure zu erhalten, müsste man Messungen an sehr verdünnten Lösungen anstellen. Dort würden sich aber bei einer Säure die oben erwähnten basischen Verunreinigungen viel stärker störend geltend machen als bei einem Salz. Immerhin kann man aber doch durch Leitfähigkeitsmessungen zu gewissen Abschätzungen gelangen¹⁾.

In der oben angeführten Untersuchung von *Fuoss* und *Kraus* finden sich Messungen der Leitfähigkeit von Lösungen des Tetraisoamylammoniumnitrats in Mischungen von Dioxan und Wasser.

Dioxan mit 2% Wasser. Für eine Lösung von Pikrinsäure, deren Konzentration $9,56 \times 10^{-3}$ war, ergab sich $\mu = 6,20 \times 10^{-6}$. Hier ist ein direkter Vergleich mit den Messungen der amerikanischen Forscher nicht möglich, weil deren Messungen bei so kleinem Wassergehalt nur bis zur Konzentration 1×10^{-3} hinauf reichen. Doch kann man immerhin sagen, dass der von uns gefundene Wert von kleinerer Grössenordnung ist als für das von den genannten Forschern untersuchte Salz zu erwarten wäre. Denn sie fanden für einen Wassergehalt von 2,35% und eine Konzentration von 1×10^{-3} , $\mu = 2,27 \times 10^{-3}$.

4,77% Wasser, Konzentration der Säure $9,39 \times 10^{-3}$, $\mu = 3,82 \pm 10^{-3}$. *Fuoss* und *Kraus* fanden für einen Wassergehalt von 4,01% und eine Konzentration 1×10^{-2} , $\mu = 3,01 \times 10^{-2}$, also bei kleinerem Wassergehalt und grösserer Konzentration, einen etwa achtmal so grossen Wert!

9,1% Wasser, Konzentration der Säure $9,07 \times 10^{-3}$, $\mu = 0,203$. *Fuoss* und *Kraus* fanden bei 9,50% Wasser für die Konzentration 1×10^{-2} , $\mu = 1,07$.

15,3% Wasser, Konzentration der Säure $8,50 \times 10^{-3}$, $\mu = 3,33$. *Fuoss* und *Kraus* fanden bei 14,95% Wasser und der Konzentration 1×10^{-2} , $\mu = 6,05$.

Diskussion.

Man könnte fragen, ob es wichtig sei, die Existenz von assoziierten Ionenpaaren in diesen Lösungen mit Sicherheit nachzuweisen. Tatsächlich ist aber die Existenz von assoziierten Ionenpaaren in Lösungen von Säuren bisher in keinem Fall einwandfrei bewiesen.

¹⁾ Bezüglich der Methodik vgl. den experimentellen Teil.

Allerdings muss man auf Grund von Analogie-Schlüssen die Existenz von assoziierten Ionenpaaren $H_3O^+ \cdot A^-$ in Lösungen von Säuren in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante mit geringem Wassergehalt erwarten. Denn die Ionen von Ammoniumsalzen sind z. B. in wasserfreiem Dioxan und andern Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante weitgehend assoziiert¹⁾. Dass die Assoziation durch geringen Wassergehalt erst allmählich aufgehoben wird, geht sowohl aus den Leitfähigkeitsmessungen hervor, die an solchen Lösungen ausgeführt wurden²⁾, als aus Messungen, die wir über die Lichtabsorption der Lösungen von Tetra-äthylammonium- und Ammonium-Pikrat in Dioxan mit wachsendem Wasserzusatz (bei 436 m μ) ausgeführt haben. Die Werte von ϵ sind für diese beiden Salze in wasserfreiem Dioxan sehr verschieden:

Für Tetra-äthylammoniumpikrat = 7600
Für Ammoniumpikrat = 3800

Mit wachsendem Wasserzusatz nimmt der Wert für das Tetra-äthylammoniumsalz ab, für das Ammoniumsalz zu und bei etwa 30% Wasser werden sie gleich.

Nun ist Wasser eine viel schwächere Base als Ammoniak im Sinne *Brönsted's*, etwa tausendmal schwächer als Anilin und ungefähr so stark wie Propionitril³⁾, und deshalb ist in solchen Lösungen der Ammoniumsalze nur das Gleichgewicht zwischen dem assoziierten Ionenpaar und den freien Ionen zu berücksichtigen⁴⁾, nicht aber dasjenige zwischen der freien Base, der freien Säure und dem Salz. Es wäre natürlich erwünscht, die Lage des Gleichgewichts zwischen einer Säure, der Base Wasser und dem Hydroxoniumsalz bei äquivalenter Konzentration von Säure und Wasser zu ermitteln. Dazu ist aber Pikrinsäure eine zu schwache Säure, bzw. Wasser eine zu schwache Base⁵⁾. Die stärkeren Mineralsäuren andererseits weisen kein geeignetes Spektrum auf.

Ursprünglich wurden die Anschauungen über den Zustand schwacher und mittelstarker Säuren in wässriger Lösung durch die grundlegenden Änderungen in den Anschauungen über den Zustand der Lösungen typischer starker Elektrolyte (Salze) kaum beeinflusst. Von letzteren nahm *Bjerrum* zunächst „praktisch vollstän-

¹⁾ Vgl. *R. M. Fuoss* und *Ch. A. Kraus*, *Am. Soc.* **55**, 3614 (1934).

²⁾ *R. M. Fuoss* und *Ch. A. Kraus*, *Am. Soc.* **55**, 21, 1019 (1933).

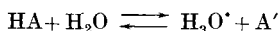
³⁾ *L. P. Hammett* und *A. J. Deyrup*, *Am. Soc.* **54**, 4243 (1932); *A. J. Deyrup*, *Am. Soc.* **56**, 60 (1934).

⁴⁾ Allenfalls auch höhere Assoziations-Produkte, vgl. z. B. *R. M. Fuoss* und *Ch. A. Kraus*, *Am. Soc.* **55**, 3614 (1934).

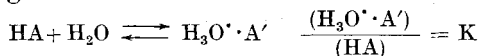
⁵⁾ Man kommt in Dioxan mit der Konzentration der Pikrinsäure nicht über etwa 0,07-n. Das entspräche für Wasser 0,13%! Die durch einen so geringen Wasserzusatz entstehende Lichtabsorption in einer 0,07-n. Lösung von Pikrinsäure wäre schon deshalb nicht messbar, weil sie durch die von den unvermeidlichen basischen Verunreinigungen des Dioxans herrührende Lichtabsorption verdeckt würde.

dige Dissoziation“ an und ergänzte seine Darstellung später durch die Annahme „assoziierter Ionenpaare“, wodurch die Annahme vollständiger Ionisation nicht berührt wurde. Diese Darstellung konnte dann konsequent auch auf die Lösungen von typischen Salzen in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante angewendet werden.

Ganz anders bei den Säuren. Hier hat man die Darstellung, die sich bei den schwachen und mittelstarken Säuren durchaus bewährt hatte, zunächst beibehalten und von der neuen Theorie nur die Erkenntnis der Beeinflussung der verschiedenen „Faktoren“ durch die Ionenkräfte als Korrektur hinzugenommen. Dass man dann nach *Brönsted* nicht mehr eine Dissoziation in „Wasserstoffionen“ und Anionen, sondern Abgabe des Protons und dessen Anlagerung an eine Molekel des Lösungsmittels Wasser annahm, änderte, zunächst, insofern nichts, als das entstehende Hydroxoniumsalz implizite als in wässriger Lösung völlig dissoziiert angesehen wurde¹⁾. Man schrieb also:



Von der Existenz eines assoziierten Ionenpaars $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}'$ war zunächst nicht die Rede. Wenn also z. B. eine Lösung von Dinitrophenol durch einen geringen Zusatz einer starken Säure farblos wird, bedeutet das, dass das Gleichgewicht



ganz links liegt, K also sehr klein ist²⁾.

Eine Abweichung von diesem Verhalten wurde in verdünnten wässrigen Lösungen bisher nicht beobachtet, das Vorkommen von assoziierten Ionenpaaren $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}'$ also zum mindesten für solche bisher nicht bewiesen. Das Verhalten von verdünnten Lösungen starker Säuren in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante und von konzentrierten wässrigen Lösungen haben verschiedene Autoren durch die Annahme von assoziierten Ionenpaaren gedeutet, ohne deren Existenz zu beweisen³⁾.

¹⁾ Dies trifft sicher für Lösungen in Lösungsmitteln mit grösserer Dielektrizitätskonstante zu. *F. Bortini*, Z. physikal. Ch. **87**, 104 (1914), fand, dass ein Zusatz von wenig Wasser zu einer äthylalkoholischen Lösung von Pikrinsäure die Färbung verstärkt. *P. Gross*, *A. Jamöck* und *F. Patat*, M. **63**, 1./2. Heft, 117 (1933), haben dies darauf zurückgeführt, dass H_2O eine so viel stärkere Base ist als $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und sich entsprechend dem *Goldschmidt'schen* Gleichgewicht Hydroxoniumionen bilden und damit die Konzentration der Pikrationen vermehrt. Sie haben also in diesem Fall wohl die Vertiefung der Farbe nur auf die Zunahme der Konzentration an freien Pikrationen zurückgeführt, dagegen die Entstehung assoziierter Ionenpaare wohl durchaus mit Recht nicht in Betracht gezogen.

²⁾ Vgl. *H. v. Halban* und *L. Ebert*, Z. physikal. Ch. **112**, 359 (1924).

³⁾ In ihrer Veröffentlichung über Lösungen von Salzsäure in Dioxan-Wassergemischen setzen *B. B. Owen* und *G. W. Waters*, Am. Soc. **60**, 2371 (1938) als selbstverständlich voraus, dass der nichtdissoziierte Anteil dieser Säure aus assoziierten Ionenpaaren

Wohl haben *v. Halban* und *Eisenbrand*¹⁾ die Absorptionsspektren der konzentrierten wässrigen Lösungen von Salpetersäure auf Grund der Annahme gedeutet, dass die bei höheren Konzentrationen auftretenden Abweichungen gegenüber dem Spektrum der verdünnten Lösung bis zu relativ hohen Konzentrationen (etwa 10-n.) ausschliesslich auf die Bildung von assoziierten Ionenpaaren $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ zurückzuführen sei. Aber man kann mit Sicherheit nur sagen, dass diese Spektren sich nicht auf die Bildung homöopolarer nichtdissoziierter Molekeln zurückführen lassen, dass es also eine „dritte Form“²⁾ geben muss, deren Spektrum deutlich von dem der nichtdissoziierten Molekeln verschieden ist und noch, wenn auch deformiert und verschoben, wie in manchen konzentrierten Nitrat-Lösungen³⁾, die Bande enthält, die für das Ion charakteristisch ist. Aber erstens mussten hier die Schlüsse auf Grund von Messungen an sehr konzentrierten Lösungen angestellt werden, weil erst in solchen genügend starke Veränderungen des Spektrums auftreten⁴⁾ und zweitens unterscheiden sich bei der Salpetersäure die Spektren des Ions und der nichtdissoziierten Molekel quantitativ viel weniger als im Falle der Pikrinsäure⁵⁾.

Während also in den bisher untersuchten Fällen das Auftreten von assoziierten Ionenpaaren $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{X}^-$ nur auf Grund von Analogieschlüssen oder, im Falle der Salpetersäure, als befriedigendste Deu-

bestehe. Die Möglichkeit, dass es sich um nichtdissoziierte Molekeln handeln könnte, wird nicht erörtert. Die Untersuchungen von *Tréhin*, *J. Phys. Radium* **4**, 440 (1933), über Absorptionsspektren konz. wässriger Lösungen von Salzsäure zeigen, dass diese Spektren mit wachsender Konzentration zwar erhebliche Verschiebungen erleiden, aber keine charakteristischen Änderungen, die einen eindeutigen Schluss auf den Zustand der Lösungen gestatten würden. *J. M. Kolthoff* und *A. Willman*, *Am. Soc.* **56**, 1007 (1934), nehmen in ihrer Untersuchung über Lösungen von Überchlorsäure in Mischungen aus Eisessig und Wasser an, dass nur freie und assoziierte Ionen vorkommen.

1) *H. v. Halban* und *J. Eisenbrand*, *Z. physikal. Ch.* **132**, 433 (1938).

2) Vgl. *O. Redlich*, *Z. physikal. Ch. [A]* **182**, 48 (1938); *H. v. Halban* und *M. Seiler*, *Z. physikal. Ch. [A]* **182**, 48 (1938).

3) Vgl. besonders die Spektren der konz. Lösungen von Calciumnitrat, *H. v. Halban* und *J. Eisenbrand*, *Z. physikal. Ch.* **132**, 401 (1928).

4) Man darf ja nicht die Tatsache ausser acht lassen, dass das assoziierte Ionenpaar $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}^-$ immer ein starker Elektrolyt ist und schon deshalb in wässriger Lösung erst bei sehr hoher Total-Konzentration der Säuren in merklicher Konzentration auftreten kann. Für die Dissoziationskonstante des assoziierten Ionenpaars $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ gelangten *H. v. Halban* und *J. Eisenbrand*, *Z. physikal. Ch.* **132**, 433 (1928), zu der Grössenordnung 20. Nach der Untersuchung von *H. v. Halban* und *M. Seiler*, *Z. physikal. Ch. [A]* **181**, 70 (1937), ist diese Schätzung wahrscheinlich noch zu niedrig.

Wenn die erwähnte Deutung der Spektren der konz. wässrigen Lösungen von Salpetersäure richtig ist, liegt das Gleichgewicht $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ in diesen Lösungen weiter rechts als bei andern bekannten starken Säuren in wässriger Lösung.

5) Bei Lösungen der Pikrinsäure sind die Werte von ϵ für die nichtdissoziierte Molekel und das Ion bei 436 μ bzw. 3,4 und 4100, der Unterschied beträgt also mehr als drei Zehnerpotenzen, bei der Salpetersäure dagegen an der günstigsten Stelle des Spektrums weniger als eine Zehnerpotenz.

tung der in hoch konzentrierten wässerigen Lösungen auftretenden Abnormitäten des Absorptionsspektrums angenommen werden konnte, ist für die Lösungen von Pikrinsäure in wasserhaltigem Dioxan wohl der Beweis für das Vorhandensein solcher assoziierter Ionenpaare als erbracht anzusehen.

Nach orientierenden Vorversuchen scheint das gleiche für wasserhaltige Lösungen von Pikrinsäure in Äther zu gelten.

Experimentelles.

Zur Reinigung von Dioxan und Wasser. Es wurden zunächst die Ergebnisse der Versuche von *Szigeti* über die Lichtabsorption von Lösungen der Pikrinsäure in Dioxan mit und ohne Wasserzusatz nachgeprüft.

Szigeti hatte gefunden, dass die Lichtabsorption bei $436\text{ m}\mu$ der Lösungen von Pikrinsäure in dem reinsten zur Verfügung stehenden Dioxan („Exluan 0,6“) deutlich grösser war als in Tetrachlorkohlenstoff, Hexan und konz. wässriger Salzsäure. Ferner liessen sich die Werte nicht reproduzieren und gehorchten nicht dem *Beer*'schen Gesetz. Durch sorgfältiges Trocknen wurden die Ergebnisse besser, aber die Abweichungen vom *Beer*'schen Gesetz blieben noch bestehen. Ferner fand *Szigeti*, dass Zusatz von wenig Wasser eine sehr starke Erhöhung der Lichtabsorption in Blau ($436\text{ m}\mu$) bewirkte: 1% Wasser erhöhte den molekularen Extinktionskoeffizienten auf mehr als das 200fache!

Es wurde dann Dioxan und Wasser einer stufenweisen Reinigung unterworfen und das Verhalten von Lösungen der Pikrinsäure neuerlich geprüft.

1. Stufe. Wasser: mit Soda gekocht, destilliert, dann mit Pikrinsäure destilliert. Dioxan: Mit Natrium lange unter Rückfluss gekocht, destilliert, dann mit Pikrinsäure destilliert (letzteres bei vermindertem Druck, da andernfalls Spuren von Pikrinsäure übergingen).

2. Stufe. Wasser: Wie oben. Dioxan: 2mal mit neuen Portionen Natrium unter Rückfluss gekocht, bis kein Niederschlag mehr ausfällt, destilliert, dann mit Pikrinsäure destilliert.

3. Stufe. Wasser: Mit Soda lange gekocht, dann in Stickstoffatmosphäre destilliert, dann mit Pikrinsäure in Stickstoffatmosphäre destilliert. Dioxan: Technisches Dioxan 3mal mit neuen Portionen Natrium unter Rückfluss gekocht, bis kein Niederschlag mehr ausfällt, d. h. die Natriumkugeln blank bleiben, dann in Stickstoffatmosphäre destilliert, dann mit Pikrinsäure in Stickstoffatmosphäre destilliert, dann in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

4. Stufe. Wasser: Wie 3. Stufe. Dioxan: Technisches Dioxan 3mal mit neuen Portionen Natrium unter Rückfluss gekocht, bis kein Niederschlag mehr ausfällt, in Stickstoffatmosphäre destilliert,

nochmals in Stickstoffatmosphäre fraktioniert destilliert, nur diejenige Fraktion weiter verarbeitet, die innerhalb 1° überging, diese 4—6mal in Stickstoffatmosphäre auskristallisiert (evtl. vor dem Auskristallisieren in Stickstoffatmosphäre mit Pikrinsäure destilliert).

Ergebnisse.

Nach der 2. Stufe waren zwar die Lösungen von Pikrinsäure in Dioxan mit 2% Wasser für das Auge farblos, aber sowohl diese als auch diejenige in wasserfreiem Dioxan wurde bei Berührung mit Luft in kurzer Zeit gelb. Dies war besonders deutlich, wenn spektrographische Aufnahmen mit den *Baly*-Rohren gemacht wurden, die nicht gegen Luft abgeschlossen sind. Auch waren die erhaltenen Werte von ϵ nicht gut reproduzierbar. Reinigen mit Norit¹⁾ beseitigte diese Erscheinungen nicht.

Um mit Sicherheit festzustellen, dass diese Störungen auf die Einwirkung der Luft zurückzuführen waren, wurde in eine farblose Lösung Sauerstoff eingeleitet, der vorher durch konzentrierte Schwefelsäure von Feuchtigkeit und etwaigen alkalischen Verunreinigungen befreit war. Die farblose Lösung wurde bald gelb und eine spektrographische Aufnahme zeigte, dass das Spektrum sich in Richtung des Ionenspektrums verschoben hatte. Man darf also sagen, dass das von *Hess* und *Frahm* angenommene Peroxyd mit Pikrinsäure Pikrat bildet.

Nach der 3. Stufe der Reinigung zeigten sofort nach der Reinigung hergestellte und gemessene Lösungen bei 436 m μ die kleinsten Werte von ϵ , die bis dahin erreicht worden waren. Die Haltbarkeit sowohl des Dioxans selbst als auch der Lösungen liess aber noch zu wünschen übrig.

Nach der 4. Stufe der Reinigung war das Dioxan viel länger haltbar. Es konnten nun mit einer Portion optische Messungen durchgeführt werden, auch wenn sie sich auf einige Tage verteilten. Der Wert von ϵ bei 436 m μ von relativ konzentrierten Pikrinsäurelösungen in Dioxanwassermischungen war nicht kleiner als bei Verwendung von Dioxan und Wasser nach der 3. Stufe. Dagegen erhielt man mit verdünnten Pikrinsäurelösungen nach der 4. Stufe noch etwas kleinere Werte als nach der 3. Stufe.

Bezüglich der spektrographischen²⁾ und photoelektrischen³⁾ Methodik kann auf frühere Veröffentlichungen verwiesen werden.

¹⁾ *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*, Über Ionenassoziation und Absorptionsspektrum II, *Helv.* **24**, 38 (1940).

²⁾ *H. v. Halban*, *G. Kortüm* und *B. Szigeti*, Zur Methodik der Photographischen Lösungsspektrophotometrie, *Z. El. Ch.* **42**, 628 (1936); *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*, Bemerkungen zur Methodik der Absorptionsspektrographie, *Helv.* **24**, 44 (1940); *F. Almasy* und *G. Kortüm*, *Z. El. Ch.* **42**, 607 (1936); *F. Almasy*, *Helv. Phys. Acta* **10**, 471 (1937).

³⁾ *G. Kortüm* und *H. v. Halban*, Zur Methodik der relativen und absoluten lichtelektrischen Extinktionsmessung, *Z. physikal. Chem. [A]* **170**, 212 (1934).

Leitfähigkeitsmessungen. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden, soweit es sich um nicht zu grosse Widerstände handelte, mit der gewöhnlichen Wechselstrom-Methode (Telephon), bei grossen Widerständen mit einer Gleichstrom-Methode ausgeführt, die im wesentlichen der von *Fuoss* und *Kraus*¹⁾ beschriebenen entsprach. Durch Kontrollmessungen wurde festgestellt, dass beide Methoden miteinander übereinstimmende Werte lieferten und dass auch die Leitfähigkeit unseres Dioxans der von den Amerikanern gefundenen innerhalb der Fehlergrenze entsprach. Übrigens waren für die hier vorzunehmenden Abschätzungen keine Präzisionsmessungen erforderlich.

Der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel, die uns grosse Mengen Dioxan zur Verfügung gestellt hat, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Zürich, März 1943.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

82. Zur Konstitution des Cafestols.

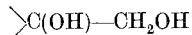
(4. Mitteilung²⁾).

von *A. Wettstein* und *K. Miescher*.

(17. III. 43.)

VII. Nachweis eines Furankerns im Cafestol.

Nachdem die Natur auch des dritten Sauerstoffatoms im Cafestol durch Untersuchungen an hydrierten Derivaten aufgeklärt werden konnte³⁾, blieb von den reaktiven Gruppen nur noch die Lage der beiden Kohlenstoff-Doppelbindungen und gegebenenfalls ihre Verknüpfung mit den Sauerstoffatomen festzulegen. Die bei den ungesättigten Verbindungen beobachtete Bildung eines normalen Maleinsäure-anhydrid-Adduktes liess auf eine Konjugation der Doppelbindungen in ein und demselben Ring oder in zwei nicht benachbarten Ringen schliessen, was aber vorerst nur schwer mit der Tatsache der ganz schwachen Absorptionsbande im Ultraviolett-Spektrum und der Stabilität gegen Reduktion mit Natrium und Alkohol zu vereinen war⁴⁾. Dass die Doppelbindungen nicht in Nachbarschaft zur Seitenkette



stehen, war aus dem Absorptionsspektrum des Epoxy-nor-cafestadien-ons (II)⁵⁾ zu folgern⁴⁾.

¹⁾ *R. M. Fuoss* und *Ch. A. Kraus*, *Am. Soc.* **55**, 21, 1019 (1933).

²⁾ 3. Mitteilung siehe *A. Wettstein* und *K. Miescher*, *Helv.* **26**, 631 (1943).

³⁾ *A. Wettstein* und *K. Miescher*, *Helv.* **25**, 718 (1942).

⁴⁾ *A. Wettstein*, *H. Fritzsche*, *F. Hunziker* und *K. Miescher*, *Helv.* **24**, 332 E (1941).

⁵⁾ Durch die römischen Ziffern werden die Umwandlungs- und Abbauprodukte des Cafestols in dieser Arbeitsreihe fortlaufend numeriert.