

# Die Ionenformen des Eosins

J. GRZYWACZ und H. SMAGOWSKI

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen  
und Institut für Anorganische Chemie der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen

(Z. Naturforsch. 20 a, 1358—1363 [1965]; eingegangen am 8. Juli 1964)

The ionic forms of eosine have been investigated. The absorption spectra of eosine in dioxan and in aqueous solution have been measured in their dependence on the basicity and acidity of the medium.

It has been ascertained that eosine exists in the forms of a cation, a neutral molecule, an univalent, and a bivalent anion. In basic solutions of dioxan the bivalent anion predominates. In weakly acidic solutions of dioxan eosine exists in the form of a neutral molecule, and in strongly acidic solutions it appears in the form of a cation only.

In aqueous solutions of  $p_H$  from 3.5 to 14 eosine occurs only as the bivalent anion.

Die Eosinabsorptionsspektren zeigen in vielen Lösungen im sichtbaren Bereich zwei Maxima. In neuester Zeit haben GUTSZE und WALERYŚ<sup>1</sup> Eosinabsorptionsspektren hinsichtlich der Polarität und der  $p_H$ -Werte des Mediums untersucht und vorgeschlagen, daß das Eosin als Anion, Kation und neutrales Molekül auftritt. Dem Anion und dem Kation wurden die lang- und kurzwelligen Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich zugeordnet, dagegen der neutralen Form das Absorptionsmaximum im Ultraviolett. Das Gleichgewicht zwischen diesen Formen hängt von der Polarität des Mediums und weniger von der Konzentration des Farbstoffes ab. In schwach basischen und schwach saueren, wie auch in neutralen Lösungen und in Lösungen mit geringer Polarität tritt hauptsächlich das Anion auf. Gemäß<sup>1</sup> entsteht in stark basischem Medium eine Form mit dem Maximum im UV, bei der dem zentralen Kohlenstoffatom eine  $OH^-$ -Gruppe beigefügt ist; im stark saueren Medium dagegen entsteht ein neues Molekül, das ein anders geartetes Absorptionsband im sichtbaren Bereich aufweist (Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 455$  nm). Bei der Untersuchung der Eosinabsorptions- und Emissionsspektren in Methylpolymethacrylat<sup>2</sup> wurde festgestellt, daß die Emissionsspektren von der Erregerwellenlänge abhängen<sup>3</sup>, wodurch gleichzeitig die Existenz mindestens zweier Molekülformen des Eosins bestätigt wird. In Anlehnung an die Arbeit<sup>1</sup> wurde im sichtbaren Bereich das kurzwellige Absorptionsmaximum der Ka-

tionenform, das langwellige der Anionenform beschrieben. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen der Eosinabsorptions- und -emissionsspektren entstanden gewisse Zweifel an der Richtigkeit obiger Deutung der Maxima. Infolge seiner dem Fluorescein ähnlichen Struktur müßte das Eosin in nichtpolaren Lösungen auch annähernd gleiche optische und ionische Eigenschaften aufweisen. Wie die genauen Untersuchungen von ZANKER und PETER<sup>4</sup> und von GUTSZE und WALERYŚ<sup>5</sup> gezeigt haben, tritt das Fluorescein in Lösungen als zwei- und einwertiges Anion, als einwertiges Kation sowie im neutralen Zustand als lactonale und chinoide Form auf. Die diesen Formen zugeordneten Absorptionsmaxima verlagern sich entsprechend vom äußersten langwelligen für das zweiwertige Anion bis zum Ultraviolett für die neutralen Formen. Da die bisherigen Untersuchungen über Eosin nur die Existenz eines einwertigen Anions nahelegten, und da die bisherige Deutung der zwei bekannten Absorptionsmaxima Zweifel aufkommen ließ, entstand der Entschluß, die Untersuchungen fortzusetzen.

## 1. Beschreibung der Experimente

Mit einem Spektrophotometer Unicam SP 500 wurden bei 25 °C Absorptionsspektren in wässrigen Lösungen mit Zusatz von Salzsäure und Natriumhydroxyd, in sehr reinem 1,4-Dioxan und in Dioxanlösung mit Zusatz von Schwefelsäure bzw. Ammoniak aufgenommen. Alle Spektren wurden 24 Stunden nach Anfertigung der Lösungen gemessen.

\* Anschrift: Katedra Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, ul. Sobieskiego 18.

<sup>1</sup> A. GUTSZE u. H. WALERYŚ, Bull. Akad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **9**, 839 [1961].

<sup>2</sup> J. GRZYWACZ u. A. ICIEK, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **10**, 415 [1962].

<sup>3</sup> J. GRZYWACZ u. R. POHOSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **11**, 573 [1963].

<sup>4</sup> V. ZANKER u. W. PETER, Chem. Ber. **1**, 572 [1958].

<sup>5</sup> A. GUTSZE u. H. WALERYŚ, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **9**, 507 [1961].



Es wurde reines, kristallines, in Äthylalkohol lösliches Kalisalz des Eosins der Firma G. Grübler & Co. in Leipzig verwendet. Die Farbstoffkonzentration in den wässrigen Lösungen betrug  $c = 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  ( $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/Liter}$ ). Die Puffergemische wurden nach dem Universalpuffergemisch von BRITTON-ROBINSON hergestellt. Die Eosinlösung in 1,4-Dioxan mit der Konzentration  $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  ( $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/Liter}$ ) wurde folgendermaßen hergestellt: kristallines Eosin wurde im Achatmörser zerrieben, und eine entsprechend abgewogene Menge in 0,5 Liter gründlich gereinigtes wasserfreies Dioxan geschüttet. Die Lösung wurde im Rückflußkühler bis zur vollständigen Lösung des Farbstoffes gekocht.

2. Ergebnisse

Abb. 1 zeigt die Eosinabsorptionsspektren in Dioxan für verschiedene  $\text{NH}_3$ -Zusätze. Bei steigender Basizität der Lösung ändern sich die Absorptionsspektren wie folgt: 1. Die Absorption des lang-

weligen Maximums steigt, während der übrige Teil des Spektrums nur unwesentliche Änderungen zeigt. 2. Das langwellige Maximum verlagert sich von  $\lambda = 525 \text{ nm}$  für die Kurve 1 der Lösung in reinem Dioxan bis  $\lambda = 535 \text{ nm}$  für die Lösung mit dem Höchstzusatz von  $\text{NH}_3$ . (Auf die Kurven 1 und 2 kommen wir noch zu sprechen.) Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß die Absorptionsspektren isobestische Punkte bei  $\lambda = 340 \text{ nm}$  und wahrscheinlich bei  $\lambda = 480 \text{ nm}$  aufweisen.

In Abb. 2 sind die gemessenen Absorptionsspektren des Eosins in Dioxan mit verschiedenen Zusätzen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammengestellt. Die in Abb. 2

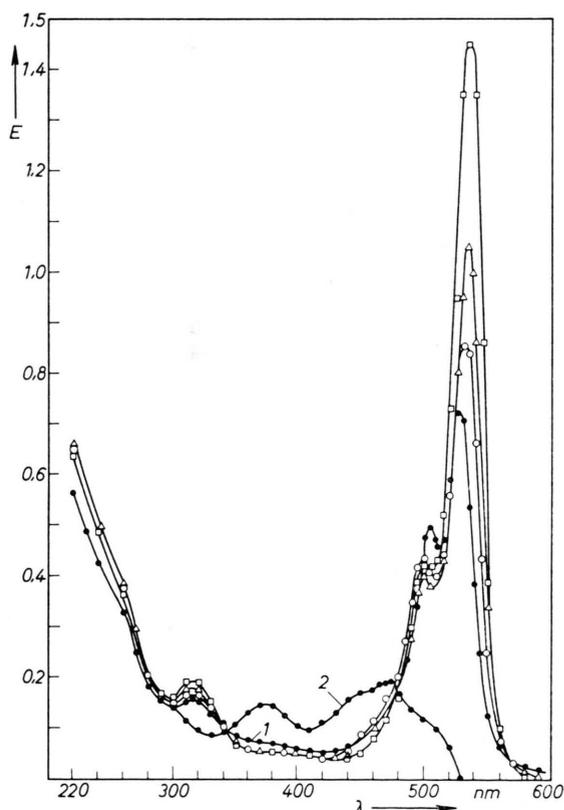


Abb. 1. Eosinabsorptionsspektren in Dioxan mit Zusatz von Ammoniaklösung. ● reines Dioxan (Kurve 1 und 2 nach 12 Stunden und nach 1 Woche gemessen), ○ Dioxan mit Zusatz von 3,5 Vol.-Proz. 0,35-n.  $\text{NH}_3$ , △ Dioxan mit Zusatz von 8 Vol.-Proz. 0,35-n.  $\text{NH}_3$ , □ Dioxan mit Zusatz von 20 Vol.-Proz. 0,35-n.  $\text{NH}_3$ .

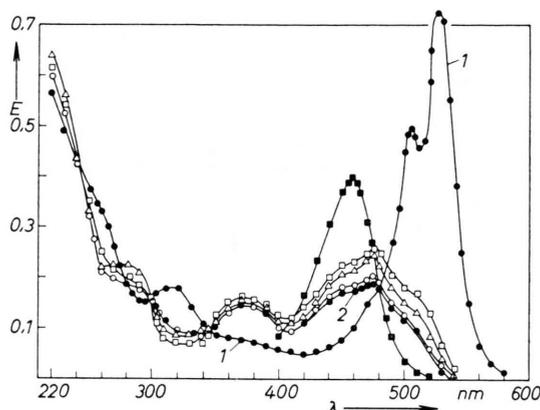


Abb. 2. Eosinabsorptionsspektren in Dioxan mit Zusatz von Schwefelsäure. ● reines Dioxan (Kurve 1 und 2 wie in Abb. 1); Dioxan mit Zusatz von: ○ 0,04 Vol.-Proz. 1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; △ 0,4 Vol.-Proz. 1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; □ 40 Vol.-Proz. 10-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ■ 50 Vol.-Proz. 20-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

gezeigten Spektren wurden ebenfalls 24 Stunden nach Anfertigung der Lösungen gemessen, wobei jedoch das Spektrum der höchstkonzentrierten Lösung, d. h. 10-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , eine Stunde nach Anfertigung der Lösung aufgenommen wurde. In diesem Falle mußte die Messung so schnell erfolgen, da die Reaktion der konzentrierten Schwefelsäure mit Dioxan eine Braunfärbung verursachte. Im Gegensatz zu den Spektren der Abb. 1 wird hier im sichtbaren Bereich ein deutliches Sinken der Absorption, Verschiebung des ganzen Spektrums nach kürzeren Wellenlängen und seine vollkommen geänderte Gestalt beobachtet. Im sichtbaren Bereich sind sich die Spektren für Schwefelsäurekonzentrationen von 0,04 Vol.-Proz. 1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis 40 Vol.-Proz. 10-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr ähnlich. Sie haben ein kleines Maximum bei  $\lambda = 475 \text{ nm}$  und zwei Wendepunkte bei  $\lambda = 456 \text{ nm}$  und  $\lambda = 500 \text{ nm}$ . Bei steigender Konzentration der Säure vergrößert sich die Absorption ein wenig,

während die Lage des Maximums und der Wendepunkte unverändert bleibt. Außerdem zeigen die Spektren zwei isobestische Punkte bei den Wellenlängen 300 nm und 346 nm. Das Spektrum des Eosins bei Verwendung von 10-n.  $H_2SO_4$  verhält sich etwas anders. Es hat nur ein Maximum bei  $\lambda = 458$  nm, eine größere Absorption als die vorherigen und einen bedeutend steileren Abfall auf der langwelligeren Seite.

In Abb. 3 sind die im sichtbaren Bereich gemessenen Absorptionsspektren von wässrigen Eosinlösungen mit verschiedenem  $p_H$ -Wert zusammengestellt. Die  $p_H$ -Werte wurden unmittelbar vor den spektrophotometrischen Messungen gemessen. Bei Änderung

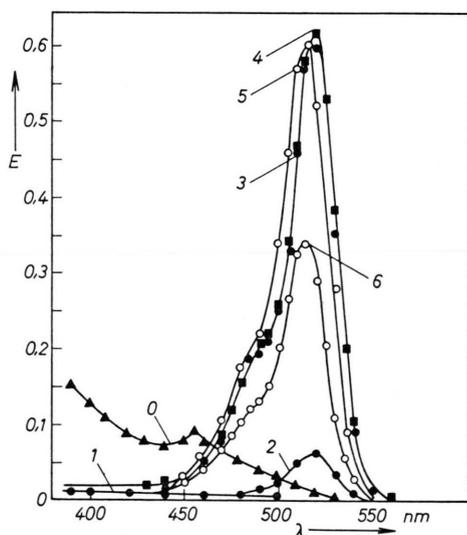


Abb. 3. Eosinoabsorptionsspektren in wässrigen Lösungen mit verschiedenen  $p_H$ -Werten. 0 ▲ 6-n. HCl; 1 ● 0,5-n. HCl; 2 ●  $p_H = 3,5$ ; 3 ●  $p_H = 5,5$ ; 4 ■  $p_H = 7,9$ ; 5 ○  $p_H = 11,7$ ; 6 ○ 0,5-n. NaOH.

des  $p_H$ -Wertes vom stark sauren zum stark basischen Medium werden folgende Änderungen in den Absorptionsspektren beobachtet: In 6-n. wässriger HCl-Lösung (Kurve 0) zeigt Eosin ein schwaches Absorptionsband mit dem Maximum bei  $\lambda = 455$  nm und in 0,5-n. wässriger HCl-Lösung keine Absorption im sichtbaren Bereich. Bei  $p_H = 3,5$  tritt eine geringe Absorption auf, wobei das Spektrum ein Maximum bei  $\lambda = 520$  nm und einem Wendepunkt bei  $\lambda = 490$  nm zeigt. Ein weiteres Ansteigen des  $p_H$ -

Wertes von 5,5 bis 10,5 verursacht ein starkes Anwachsen der Absorption bei fast unveränderter Spektrenform. Von  $p_H = 10,5$  angefangen bis 0,5-n. NaOH wird eine erneute Verringerung der Absorption und eine unscheinbare Verschiebung des Maximums zu kürzeren Wellen beobachtet. Die Verringerung geht anfangs langsam vor sich und dann für 0,5-n. NaOH sehr rasch.

Zum Vergleich wurden überdies Absorptionsspektren eines anderen Eosins<sup>5a</sup>, dessen neutrale Struktur bekannt war, gemessen. Diese Absorptionsspektren in Dioxanlösung und im Gemisch von Dioxan und Wasser zeigt Abb. 4 a. Aus Abb. 4 a geht hervor, daß die Absorptionskurve des neutralen Eosins in Dioxan zwei Wendepunkte ( $\lambda = 450$  nm,  $\lambda = 500$  nm) und ein Maximum bei  $\lambda = 475$  nm hat.

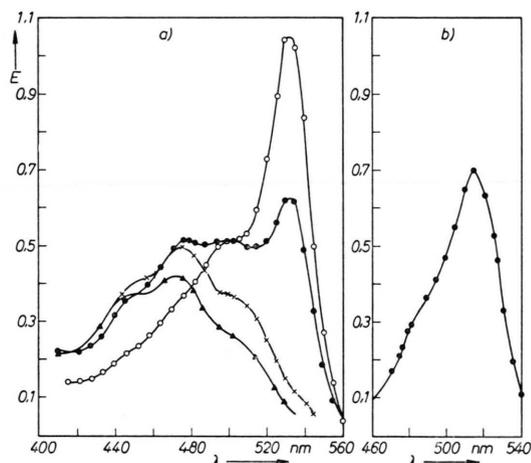


Abb. 4. Eosinabsorptionsspektren a) in Dioxan mit Zusatz von Wasser. ▲ reines Dioxan, × Dioxan mit Zusatz von 20%  $H_2O$ , ● Dioxan mit Zusatz von 30%  $H_2O$ , ○ Dioxan mit Zusatz von 60%  $H_2O$ ; b) in wässriger 2-n. NaOH-Lösung.

## Diskussion

Entsprechend den Arbeiten ORNDORFFS und seiner Mitarbeiter<sup>6, 7</sup> tritt das Eosin in mehreren neutralen Formen (chinoidal oder lactonal), die in der Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen. Das Absorptionsspektrum im reinen Dioxan (Abb. 4 a), für welches im Sichtbaren geringe Absorption, zwei Wendepunkte sowie ein Maximum charakteristisch sind, ist der chinoiden Form beizuordnen, weil die

<sup>5a</sup> Eosin polnischer Herstellung von der Formel  $C_{20}H_3O_5Br_4$  (Mol.-Gew. 647,93 pro analysi, kristallisiert).

<sup>6</sup> W. R. ORNDORFF U. E. F. HITCH, J. Amer. Chem. Soc. **36**, 680 [1914].

<sup>7</sup> W. R. ORNDORFF U. A. J. HEMMER, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1272 [1927].

chinoide Neutralform des Resorcinbenzeins ein identisches Absorptionsspektrum im Sichtbaren aufweist<sup>4, 8, 9</sup>.

Die Absorptionsspektren in Abb. 1 und 2 zeigen im sichtbaren Bereich Banden, die wegen ihrer Intensitätssteigerung bei Ansäuerung bzw. Alkalisierung des Mediums einzig den Ionenformen des Eosins beigeordnet werden können.

Das langwellige Maximum (Abb. 1) wächst bei wachsender Basizität ziemlich intensiv. Wir schreiben es der Dianionform zu. Das kurzwellige verhält sich dagegen etwas komplizierter. Anfangs steigt dieses Maximum für die Kurve bei 3,5 Vol.-Proz 0,35-n.  $\text{NH}_3$  (im Vergleich zum Maximum für die Kurve 2 von reinem Dioxan), später nimmt es für die Kurve bei 8 Vol.-Proz 0,35-n.  $\text{NH}_3$  etwas ab, um für die Kurve bei 20 Vol.-Proz 0,35-n.  $\text{NH}_3$  wieder anzusteigen. Allgemein wäre zu sagen, daß diese Intensitätsänderungen verhältnismäßig gering sind. Die Deutung des Maximums bei  $\lambda = 500$  nm machte viele Schwierigkeiten. Um zusätzliche Daten für sein Auftreten sowie seine Änderungen mit der Art des Mediums zu erhalten, wurde die Absorptionskurve für die wäßrige Lösung in 2-n. NaOH (Abb. 4 b) gemessen und mit den Absorptionsspektren des neutralen Eosins im Gemisch von Dioxan und Wasser verglichen (Abb. 4 a). Wie schon gesagt, sind für das Absorptionsspektrum der chinoiden Neutralform zwei Wendepunkte bei  $\lambda = 450$  nm und  $\lambda = 500$  nm sowie ein Maximum bei  $\lambda = 475$  nm charakteristisch. Bei anwachsender Wassermenge im Dioxan ändert sich das Absorptionsspektrum, und zwar von der für die chinoide Neutralform charakteristischen Gestalt bis zu der des Gemisches von Dioxan und  $\text{NH}_3$ . Bei wachsender Wassermenge wachsen auch das Maximum bei  $\lambda = 475$  nm und die Absorption bei  $\lambda = 500$  nm, wobei sich gleichzeitig an dieser Stelle ein kleines Maximum bildet. In stark basischem Medium wie 2-n. wäßriger NaOH schwindet das Maximum bei  $\lambda = 500$  nm nicht, sondern es bildet sich an dieser Stelle ein Wendepunkt. Dies läßt darauf schließen, daß wir es bei  $\lambda = 500$  nm auf Abb. 1 mit einer Überlagerung zweier Effekte zu tun haben: der vom Dianion stammenden Oszillationsbande  $0 \rightarrow 1$  (in 2-n. NaOH dürfte nur die Dianionform bestehen) und der von Monoanionmolekülen stammenden Bande. Das Bestehen dieser letzten Form ist

im Hinblick auf die Änderungen des Absorptionsspektrums bei prozentual anwachsender Wassermenge im Dioxan sehr wahrscheinlich. Im Sinne von BRÖNSTEDT ist das Eosin im Verhältnis zu Wasser eine Säure, und ein zunehmender Wassergehalt vergrößert die Basizität des Mediums. Der Monoanionform würden wir ein Absorptionsspektrum zuschreiben, das der Form nach dem Absorptionsspektrum der chinoiden Neutralform ähnlich wäre, wobei das Anion ein deutliches Maximum bei  $\lambda = 500$  nm hätte. Der Umstand, daß zwei Formen, der neutralen chinoidalen und dem einwertigen anionischen, ähnliche Kurven zugeschrieben werden, hat seine volle Begründung, da das Bindungssystem in den Ringen des einwertigen Anions identisch ist mit dem der chinoidalen Form, denn ersteres entsteht durch Abspaltung des Protons aus der Carboxylgruppe der Neutralform. Die Intensität solcher Spektren haben ZANKER und PETER<sup>4</sup> durch Vergleich der Spektren der neutralen chinoiden Form des Resorcinbenzeins mit dem einwertigen Anion des Fluoresceins untersucht.

GUTSZE und WALERYŚ haben dem kurzwelligen Maximum bei  $\lambda = 500$  nm das Kation beigeordnet, weil sich in schwach angesäuerter wäßriger Lösung das langwellige Maximum bedeutend schneller verringert als das kurzwellige. Dieser Beweis ist jedoch völlig unzulänglich für eine derartige Folgerung, da die dem ein- und zweiwertigen Anion beigeordneten Maxima sich ähnlich verhalten werden. Es ist klar, daß sich in schwach angesäuerten wäßrigen Lösungen die Menge des zweiwertigen Anions schneller verringern wird als die des einwertigen. Dieser Folgerung könnte entgegengestellt werden, daß es doch zweifelhaft ist, ob in schwach angesäuerten wäßrigen Lösungen ein zweifach-negatives Anion existieren kann. Dieser Zweifel ist jedoch leicht zu beseitigen. Bekannt ist die Tatsache, daß das Eosin im Sinne BRÖNSTEDTS eine stärkere Säure im Verhältnis zum Wasser ist als das Fluorescein. ZANKER und PETER haben für die Fluoresceinlösung in einer Mischung von Dioxan mit Wasser ein für das Fluoresceinmonoanion charakteristisches Spektrum erhalten. Wegen der stärkeren Säureeigenschaften des Eosins bestehen keine Schwierigkeiten anzunehmen, daß in schwach sauren wäßrigen Lösungen ( $p_H > 3,5$ ) das Eosin als Dianion bestehen wird. Das beweisen unsere Messungen der Absorptionsspektren im wäßrigen Medium, die wir noch besprechen werden.

<sup>8</sup> W. R. ORNDORFF, R. C. GIBS u. C. V. SHAPIRO, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1327 [1926].

<sup>9</sup> W. R. ORNDORFF, R. C. GIBS u. C. V. SHAPIRO, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 819 [1928].

Die Kurven 1 und 2 in Abb. 1 erhielten wir in reinem, wasserfreiem Dioxan, wobei sie nach Ablauf verschieden langer Zeiten nach Herstellung der Lösung (nach 12 Stunden und nach einer Woche) aufgenommen wurden. Das Dianion löst sich nur in einem sehr geringen Maße im unpolaren bzw. wenig polaren Dioxan, und um die Löslichkeit zu steigern, mußte die Lösung gekocht werden. Wir haben festgestellt, daß die Kurve 2 (nach einer Woche) durch die Bildung saurer Zerfallsprodukte in Dioxan hervorgerufen wird, was mit Abb. 2 im Einklang ist.

Aus Abb. 2 ist zu ersehen, daß an der Stelle, wo vorher für das alkalische Medium ein langwelliges Maximum ( $\lambda = 535$  nm) vorhanden war, jetzt die Absorption gänzlich fehlt. Im stark sauren Medium bildet sich das Maximum bei  $\lambda = 458$  nm deutlich, während es bei  $\lambda = 475$  nm schwindet. Ein derartiges Verhalten der Spektren läßt sich dadurch deuten, daß im stark sauren Medium wahrscheinlich eine Kationform mit dem Maximum bei  $\lambda = 458$  nm entsteht. (Für die Kationen des Fluoresceins erhalten ZANKER und PETER das Maximum bei  $\lambda = 445$  nm.) Das Absorptionsvermögen dieser Form ist bedeutend kleiner als das Absorptionsvermögen der Anionen. Im schwach sauren Medium liegt das Eosin in der chinoiden Neutralform vor (vgl. Abb. 4 a).

Die im wäßrigen Medium erhaltenen Absorptionsspektren (Abb. 3) verhalten sich ganz anders als die vorherigen. Die Ähnlichkeit der Spektren im ganzen  $p_H$ -Meßbereich von 3,5 bis 11,7 läßt vermuten, daß Eosin in wäßriger Lösung vor allen Dingen als zweiwertiges Anion auftritt. Die bei  $p_H = 10,5$  beginnende Verringerung der Absorption und die nachfolgende vollkommene Entfärbung der Lösung wird wahrscheinlich durch das Zerreißen des Pyronringes im Eosin oder durch andere das Eosinmolekül vernichtende Vorgänge verursacht. Für diese Deutung spricht die Tatsache, daß diese Reaktion nicht umkehrbar ist (wiederholte leichte Ansäuerung der Lösung stellt die Färbung nicht wieder her). Ein Hinweis auf diese Möglichkeit findet sich auch bei ORNDORFF<sup>9</sup>. Es ist möglich, daß sich gleichzeitig mit der Sprengung des Pyronringes die OH-Gruppe dem zentralen C-Atom anschließt, was dann die Entfärbung zur Folge hat. Ein derartiger Vorgang der Entfärbung im alkalischen Medium ist bekannt für Phenolphthalein<sup>10</sup>, das sich von  $p_H = 10$  angefangen entfärbt.

Sowohl das beobachtete Sinken der Absorption für  $p_H = 3,5$  als auch das ihr gänzliches Verschwinden für die 0,5-n. HCl-Lösung – das wir in zusätzlichen Untersuchungen festgestellt haben – hängt

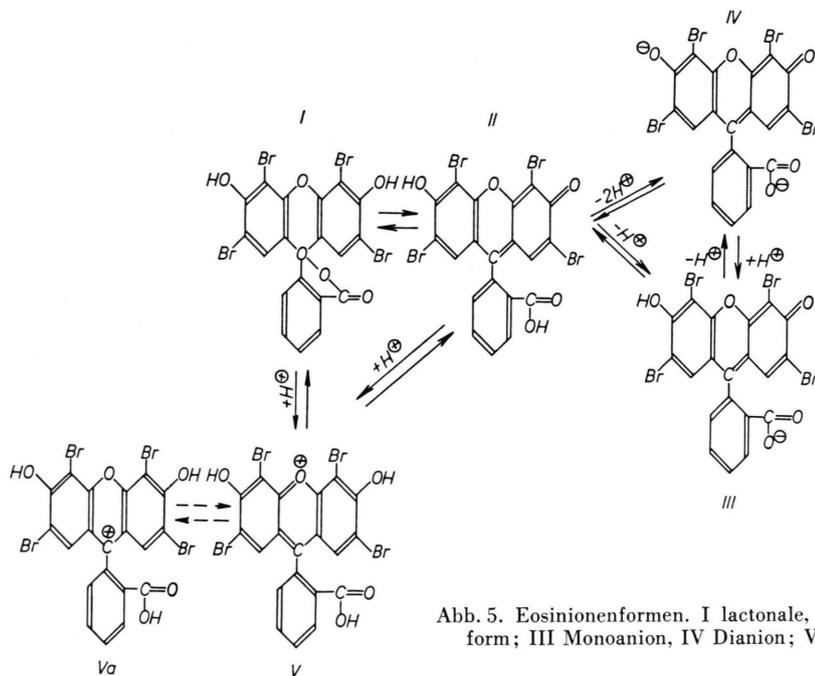


Abb. 5. Eosinionenformen. I lactonale, II chinoides Neutralform; III Monoanion, IV Dianion; V, Va Kationform.

<sup>10</sup> A. THIEL, Der Stand der Indikatorenfrage, Samml. chem. techn. Vortr. **16**, 307 [1911].

damit zusammen, daß die Lösungen des Eosins einen Niederschlag bilden. Daraus folgern wir, daß das von uns benutzte Eosin eine im sauren wäßrigen Medium unlöliche Neutralform bildet. Es wäre noch zu sagen, daß die in dem Niederschlag undissoziierte Form des Eosins recht beständig ist, da ein weiteres Ansäuern schwach saurer Lösungen bis zu 6-n. HCl-Lösung den Niederschlag nicht löst. Wird dagegen unmittelbar 6-n. wäßrige HCl-Lösung durch Ansäuierung mit konzentrierter HCl hergestellt, so verfärbt sich die Lösung gelb und zeigt eine schwache Absorption im sichtbaren Bereich mit dem Maximum bei  $\lambda = 455$  nm, welche dem Kation zuzuschreiben ist. Die Farbe der Lösung ist beständig. Das gleiche Ergebnis erhielten GUTSZE und WALERYŚ mit  $H_2SO_4$ , waren jedoch der Ansicht, daß in diesem Fall ein neues Molekül entsteht.

### Zusammenfassung

In Abb. 5 sind die Strukturformen der einzelnen prototropen Eosinformen zusammengestellt. In dieser Abbildung bezeichnen I und II die neutralen

Formen (I – die lactonale, II – die chinoide), III das Monoanion, IV das Dianion, V bzw. Va die mögliche Kationstruktur. Diese Formen können je nach dem Grad der Ansäuerung bzw. Alkalisierung des Mediums ineinander übergehen, was in der Abbildung entsprechend durch Pfeile mit  $+H^{\oplus}$  oder  $-H^{\oplus}$  angegeben ist. Die Versuche erlauben nachstehende Folgerungen:

1. Im nicht wäßrigen Medium tritt das Eosin als Kation, als neutrale Chinoidform (diese steht, wie ORNDORFF nahelegt, im Gleichgewicht mit der Laktonform), als binegatives Anion und wahrscheinlich als einwertiges Anion auf. Im stark sauren Medium ist nur das Kation, im stark basischen Medium nur das Dianion und in schwach sauren bzw. neutralen Lösungen die neutrale chinoide Form vorhanden.

2. In wäßrigen Lösungen in den  $p_H$ -Grenzen von 3 bis 14 besteht nur das binegative Anion. Von  $p_H \cong 12$  angefangen entfärbten sich die Lösungen langsam, wahrscheinlich als Folge des Zerreißen des Pyronringes im Eosin. Im schwach sauren Medium bildet das Eosin eine unlöliche Neutralform.