

**460. A. Hantzsch: Zur Charakteristik von schwachen Säuren und von Pseudosäuren.**

(Eingeg. am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Als «Pseudosäuren» habe ich bekanntlich an sich indifferente oder kaum saure Stoffe bezeichnet, welche im Gegensatz zu echten Säuren nicht direct salzbildend sind, sondern durch Basen unter Atomverschiebung in Salze echter Säuren umgewandelt werden<sup>1)</sup>. Eine Pseudosäure ist demnach constitutiv verschieden von den aus ihr indirect ableitbaren Salzen. Als Beispiele dienen folgende Stoffe:

Pseudosäuren:	Salze der echten Säuren:
Echte Nitrokörper, R.CH <sub>2</sub> .NO <sub>2</sub> .	Isonitrosalze, R.CH:NO.ONa.
Primäre Nitrosamine, R.NH.NO.	Antidiazotate, R.N:N.ONa.
Nitrolsäuren, R.C<sup>NO</sup><sub>N.OH</sub>	Erythronitrolate, R.C<sup>NO.ONa</sup> (?)
Pseudo-Violursäure, { .CO α-Oximidoketone, { .C:N.OH	Violurate, { .C<sup>O</sup>NA Erythrosalze, {   O (?) .C : N
Chinonoxime, O:C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> :N.OH.	Nitrosophenolsalze, NaO.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NO (?)
Chinonhydrazone, O:C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> :N.NH.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .	Oxyazobenzosalze, NaO.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .N:N.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .

Dass die mit einem Fragezeichen versehenen Constitutionsformeln verschiedener Salze noch nicht sicher festgestellt sind, ist für den allgemeinen Fall ohne Bedeutung, da es sich bei demselben nur um die sicher festgestellte Thatsache handelt, dass alle diese Salze eine andere Constitution haben müssen, als die zugehörigen Wasserstoffverbindungen.

Einer der wichtigsten Gründe für die Notwendigkeit der Annahme einer constitutiven Verschiedenheit zwischen den betr. Wasserstoffverbindungen (Pseudosäuren) und den aus ihnen entstehenden Salzen liegt, wie ich zeigte, in dem elektrischen Gegensatz zwischen der Wasserstoffbindung und ihren Alkalosalzen. An sich neutrale Stoffe, wie echte Nitrokörper oder primäre Nitrosamine, ja selbst sehr schwach saure Stoffe, wie Aethylnitrolsäure, können nicht Alkalosalze erzeugen, die nicht oder nur sehr wenig hydrolytisch gespalten sind, da ja schon sehr schwache echte Säuren, wie Blausäure, Kohlensäure, Phenol u. A. m., die aber noch immer unvergleichlich stärker sind, als die genannten Nichtelektrolyte, Salze erzeugen, die sehr weitgehend hydrolysirt sind. Und auch umgekehrt: selbst Salze wie ( $\text{Oxyazobenzolnatrium}$ ), die erheblich hydrolysirt sind und sich wie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 575.

echte Phenolsalze verhalten, erforderten, dass die constitutiv unveränderte Wasserstoffverbindung, also z. B. das echte Oxyazobenzol, Phenolcharakter besässe — was aber, wie gezeigt werden wird, für die reelle Verbindung nicht zutrifft. Derartige Widersprüche sind also nur durch die Annahme zu lösen, dass, gemäss der obigen Tabelle, Wasserstoff- und Alkali-Verbindung verschiedenen Structurtypen zugehören, oder mit anderen Worten, dass die betr. Wasserstoffverbindungen Pseudosäuren sind.

Da nun die meisten echten Säuren, die diesen Salzen entsprechen, im freien Zustande nicht bekannt sind und nur ausnahmsweise (z. B. Isonitrokörper) als reelle, sehr labile Verbindungen nachgewiesen werden können, weil sie sich sehr rasch zu den Pseudosäuren isomerisiren, so erwuchs daraus die Aufgabe, aus den Eigenschaften von Alkalosalzen die Eigenschaften der zugehörigen, constitutiv unveränderten, echten Säure zu prognosticiren, und damit die Eigenschaften der reellen Wasserstoffverbindung zu vergleichen. Stehen Wasserstoffverbindung und Alkaliverbindung in normalen chemischen (namentlich elektrochemischen) Beziehungen zu einander, so ist die Wasserstoffverbindung eine echte Säure, gegentheiligen Falls ist sie eine Pseudosäure.

Die bisherigen experimentellen Grundlagen, auf denen diese Schlüsse beruhen, sind indessen in mancher Hinsicht noch etwas dürftig und unsicher, da sehr schwache Säuren, sowie ihre Salze noch nicht exact genug charakterisiert worden sind. Es handelte sich also darum, Folgendes mit genügender Sicherheit festzustellen:

1. Die Affinitätsconstanten schwacher und namentlich sehr schwacher, constitutiv unveränderlicher Säuren zu bestimmen, und dabei auch den Einfluss der Temperatur auf die Affinitätsconstanten zu untersuchen, da derselbe bei manchen Stoffen, welche »Ionisationsisomerie« zeigen (z. B. bei der Violursäure) abnorm gross ist<sup>1)</sup>.

2. Alkali- und Ammonium-Salze schwacher und sehr schwacher Säuren zu charakterisiren, namentlich in Bezug auf ihre Hydrolyse; und zwar:

- a) Qualitativ durch Indicatoren; genauer durch Untersuchung der Leitfähigkeit bei wachsender Verdünnung<sup>2)</sup>.

- b) Quantitativ durch Bestimmung des hydrolytisch erzeugten Alkalis vermittelst Verseifung von Säureestern.

<sup>1)</sup> Vergl. Guinchard, diese Berichte 32, 1727.

<sup>2)</sup> Dies kann auch auf kryoskopischem Wege nach dem Vorgange von H. Goldschmidt (diese Berichte 28, 2013 und 29, 1224) geschehen. Da hierbei von Goldschmidt jedoch einige, noch unerklärte Abnormalitäten beobachtet wurden, habe ich auf Verfolgung dieses weder besonders bequemen noch sichereren Weges verzichtet.

c) Endlich musste noch die directe additive Bildung von Ammoniumsalzen auch aus sehr schwachen, echten Säuren und Ammoniak bei Ausschluss ionisirend wirkender Medien bewiesen werden — weil viele Pseudosäuren bekanntlich nicht direct, sondern nur bei Anwesenheit eines dissociirenden Lösungsmittels (Wasser, Alkohol) Ammoniumsalze bilden.

Durch Combination der aus 1. und 2. erhaltenen Resultate mussten sich directe, in Zahlen ausdrückbare Beziehungen zwischen der Stärke sehr schwacher, echter Säuren und der Hydrolyse ihrer Salze ergeben; man musste nachweisen können, dass, wenn die Stärke einer Säure unter eine gewisse Grösse herabsinkt, auch eine bestimmbarer oder wenigstens nachweisbare Hydrolyse ihres Natriumsalzes auftritt; oder mit anderen Worten, dass einem Natriumsalze von bestimmtem Grade der Hydrolyse eine (constitutiv unveränderte) echte Säure von annähernd bestimmter Grössenordnung der Affinitätsconstante entsprechen sollte. Und dann konnte endlich umgekehrt geschlossen werden: Wenn einem Salze von bestimmtem Verhalten in wässriger Lösung eine Wasserstoffverbindung zugehört, deren Affinitätsconstante weit geringer ist, als sie nach diesen Entwickelungen sein sollte, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure.

Da zahlreiche Pseudosäuren Oxime sind ( $\alpha$ -Oximidoketone, Violursäure, Aethylnitrolsäure, Chinonoxim) und andererseits verschiedene aus Pseudosäuren hervorgehende Salze Phenolate (Oxyazobenzolnatrium) sind, so waren namentlich echte, nicht umlagerungsfähige Oxime und Phenole in der oben angedeuteten Richtung zu untersuchen, zumal die Zahl der echten schwachen Säuren, deren Molekül jede Umlagerung bei der Salzbildung ausschliesst, garnicht sehr gross ist, und eine Reihe von Stoffen, wie z. B. Dehydracetsäure, Harnsäure und zahlreiche Ureide mit tautomeren Atomgruppen als umlagerungsverdächtig ohne Weiteres auszuscheiden waren.

#### 1. Affinitätsconstanten schwacher Säuren.

A) Die Affinitätsconstanten der Phenole sind nach den Versuchen von Bader<sup>1)</sup> nicht nur, wie zu erwarten, sehr gering, sondern sollen vielfach garnicht gut bestimmbar sein; sie stiegen mit steigender Verdünnung sehr erheblich (z. B. beim Resorcin auf das 60—70fache). Bader führt sein auffallendes Versuchsergebniss theils auf die bekannte Schwierigkeit zurück, das Leitvermögen schlechter Elektrolyte exact zu bestimmen, theils aber auch auf eine Oxydation der betr. Stoffe durch das Platinschwarz des Elektroden. Allein diese letztere Fehlerquelle, die Bader auf andere Weise zu eliminiren versuchte, habe ich überhaupt nicht beobachtet, wenn nur die betr. Phenole in ganz reinem Zustande angewandt wurden. Auch blieben

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 6, 289

alsdann die K-Werthe bei steigender Verdünnung meist geringend stationär, um einen genügenden Durchschnittswert der Affinitätskonstante zu ergeben. Alle Messungen wurden, wo nichts besonderes bemerkt ist, bei  $25^\circ$  ausgeführt; die Leitfähigkeit des Wassers wurde nie abgezogen, da sich hierdurch die K-Werthe eher verschlechterten, als verbesserten.

### Phenol.

Käufliches reinstes Phenol gab stets, auch wenn es z. B. wiederholt aus Benzollösung durch Ligroin gefällt worden war, etwas schwankende und mit der Verdünnung wachsende Werthe; so ergab sich z. B. bei  $25^\circ$  aus den Messungen bei  $v_{32} : k = 0.00000094$ , bei  $v_{64} : K = 0.00000120$ , während Bader fand: bei  $v_{35} : K = 0.00000056$ , bei  $v_{100} : k = 0.0000012$ . Zwei sehr reine Präparate, deren eines durch Destillation von Salicylsäure und Uebertreiben im Dampfstrom, das andere aus reinem Acetanilid (Ueberführung in Anilin, Diazotiren u. s. w.) erhalten worden war, gaben dagegen fast dieselben, recht constanten Werthe bei  $25^\circ$  ( $\mu_\infty = 357$ ):

Phenol aus Salicylsäure			Phenol aus Anilin		
v	$\mu$	K	$\mu$	K	
32	0.14	$4.8 \times 10^{-7}$	0.14	$4.8 \times 10^{-7}$	
64	0.20	$4.9 \times \dots$	0.19	$4.4 \times \dots$	
128	0.26	$4.2 \times \dots$	0.32	$6.2 \times \dots$	
256	0.43	$5.7 \times \dots$	—	—	

Im Mittel  $K = 5.0 \times 10^{-7}$ .

### Resorcin

soll nach Bader besonders stark wachsende Affinitätsconstanten besitzen; der K-Wert bei  $v_{64}$  wurde z. B. fast 70-mal so gross gefunden, als der bei  $v_8$ . Thatsächlich fand ich bei allen Verdünnungen nur eine innerhalb der Versuchsfehler schwankende Affinitätskonstante, und zwar nicht nur bei  $25^\circ$ , sondern auch bei  $0^\circ$  und bei  $40^\circ$ .

Die Grenzwerte für  $0^\circ$  wurden aus den später angegebenen Messungen am Nitrophenolnatrium berechnet, die für höhere Temperaturen den Bestimmungen Schaller's (Zeitschr. phys. Chem. 25, 497) entnommen.

Bei $0^\circ$ ; $\mu_\infty = 221$ .			Bei $25^\circ$ ; $\mu_\infty = 356$ .			Bei $40^\circ$ ; $\mu_\infty = 422$ .		
v	$\mu$	K	$\mu$	K	$\mu$	K		
8	0.03	$3.0 \times 10^{-7}$	0.09	$7.9 \times 10^{-7}$	—	—		
16	0.05	$3.2 \times \dots$	0.11	$6.3 \times \dots$	—	—		
32	0.07	$3.2 \times \dots$	0.14	$4.9 \times \dots$	0.49	$42 \times 10^{-7}$		
64	—	—	—	—	0.61	$32 \times \dots$		
128	—	—	—	—	0.91	$37 \times \dots$		

K im Mittel  $3.1 \times 10^{-7}$ .

Mittel  $6.4 \times 10^{-7}$ .

Mittel  $37 \times 10^{-7}$ .

Resorcin ist also bei  $25^\circ$  nur äusserst wenig stärker als Phenol. Auffallend ist die starke Zunahme der Affinitätsconstanten mit der Temperatur; sie wächst von  $0^\circ$  bis zu  $25^\circ$  etwa um das Doppelte,

von  $25^{\circ}$  bis zu  $40^{\circ}$  aber fast um das Sechsfache. Da ein derartig abnorm starkes Wachsthum, z. B. bei der Violursäure, auf intramolekulare Änderungen hindeutet, so könnte man auch hier Ähnliches vermuten, nämlich dass das Resorcin nicht nur als Dioxybenzol, sondern auch als Ketodihydrophenol in Lösung vorhanden sei.

#### 2.4-Dichlorphenol bei $25^{\circ}$ ; $\mu_{\infty} = 356$ .

v	$\mu$	K	Mittel $31 \times 10^{-7}$
64	0.47	$27 \times 10^{-7}$	
128	0.67	28 » »	
256	1.10	37 » »	

Dichlorphenol ist also etwa 6 mal stärker als Phenol.

#### 2.4.6-Trichlorphenol bei $25^{\circ}$ ; $\mu_{\infty} = 356$ .

v	$\mu$	K	Mittel $100 \times 10^{-7}$
256	5.4	0.00009	
512	8.1	0.00012	
1024	12.3	0.00012	

Trichlorphenol ist unvergleichlich stärker, nämlich etwa 200-mal so stark als Phenol und mehr als 30-mal so stark als Dichlorphenol.

#### p-Cyanphenol

durch Hrn. Auwers freundlichst zur Verfügung gestellt, ergab:

Bei  $0^{\circ}$ ;  $\mu_{\infty} = 221$ .      Bei  $25^{\circ}$ ;  $\mu_{\infty} = 356$ .      Bei  $35^{\circ}$ ;  $\mu_{\infty} = 400$ .

v	$\mu$	K	$\mu$	K	$\mu$	K
32	0.25	$40 \times 10^{-7}$	0.52	$67 \times 10^{-7}$	0.70	$95 \times 10^{-7}$
64	0.31	31 » »	0.74	68 » »	0.91	81 » »
128	0.40	27 » »	0.95	56 » »	1.32	86 » »
256	0.52	22 » »	1.28	51 • »	2.05	102 » »

Mittel: K =  $30 \times 10^{-7}$ .      K =  $61 \times 10^{-7}$ .      K =  $81 \times 10^{-7}$ .

Auch hier tritt zu Tage, dass Cyan viel stärker negativ wirkt als Chlor; denn das Monocyanphenol ist etwa noch einmal so stark wie Dichlorphenol. Seine Constante wächst ebenfalls nicht unerheblich mit der Temperatur, doch nicht so stark wie die des Resorcins.

#### Paranitrophenol.

Bei  $0^{\circ}$ ;  $\mu_{\infty} = 221$ .      Bei  $25^{\circ}$ ;  $\mu_{\infty} = 355$ <sup>1)</sup>.      Bei  $35^{\circ}$ ;  $\mu_{\infty} = 400$ <sup>1)</sup>.

v	$\mu$	K	$\mu$	K	$\mu$	K
32	0.32	$66 \times 10^{-7}$	—	—	0.99	$188 \times 10^{-7}$
64	0.40	$51 \times 10^{-7}$	0.89	$98 \times 10^{-7}$	1.25	$161 \times 10^{-7}$
128	0.53	$45 \times 10^{-7}$	1.28	$102 \times 10^{-7}$	1.65	$133 \times 10^{-7}$
256	0.71	$41 \times 10^{-7}$	1.79	$99 \times 10^{-7}$	2.28	$128 \times 10^{-7}$
512	1.14	$47 \times 10^{-7}$	2.53	$100 \times 10^{-7}$	—	—

Im Mittel: K =  $51 \times 10^{-7}$ .      K =  $96 \times 10^{-7}$ .      K =  $152 \times 10^{-7}$ .

<sup>1)</sup> Die Grenzwerte wurden aus den Messungen von p-Nitrophenolnatrium bei  $0^{\circ}$  und bei  $35^{\circ}$  extrapoliert; gefunden wurde

bei  $0^{\circ}$ :  $\mu_{32} = 33.5$   $\mu_{64} = 35.1$   $\mu_{128} = 36.2$   $\mu_{256} = 36.6$   $\mu_{512} = 37.8$   $\mu_{1024} = 38.8$ ,  
bei  $35^{\circ}$ : » = 81.0 » = 84.1 » = 87.3 » = 88.7 • = 91.2 » = 94.4.

## Orthonitrophenol.

Bei 0°; $\mu_x = 221$ .			Bei 25°; $\mu_x = 355$ .			Bei 35°; $\mu_x = 400$ .		
v	$\mu$	K	$\mu$	K	$\mu$	K		
128	0.62	$62 \times 10^{-7}$	1.13	$79 \times 10^{-7}$	1.29	$82 \times 10^{-7}$		
256	0.88	$62 \times 10^{-7}$	1.52	$72 \times 10^{-7}$	1.80	$80 \times 10^{-7}$		
512	1.20	$58 \times 10^{-7}$	2.17	$74 \times 10^{-7}$	2.67	$87 \times 10^{-7}$		
1024	1.73	$60 \times 10^{-7}$	3.14	$79 \times 10^{-7}$	—	—		
Im Mittel: K = $60 \times 10^{-7}$			K = $75 \times 10^{-7}$			K = $83 \times 10^{-7}$		

Ortho- und Para-Nitrophenol verhalten sich also nach diesen Messungen sehr ähnlich, sowohl hinsichtlich ihrer Stärke als auch hinsichtlich des Einflusses der Temperatur. Auffallend ist, dass Orthonitrophenol wenigstens bei mittleren Temperaturen nicht stärker, sondern ein wenig schwächer ist als Paranitrophenol. Durch den Eintritt der Nitrogruppe wird das Phenol 15- bzw. 20-mal stärker, durch den der Cyangruppe etwa 10-mal stärker. Bader hat für beide Nitrophenole erheblich höhere Constanten gefunden, nämlich bei 25° für Paranitrophenol K = 0.000012 und für Orthonitrophenol K = 0.000043. Die Abweichung dieser Zahlen Bader's ist kaum auf Unreinheit der leicht zu reinigenden Nitrophenole zurückzuführen. Unrichtig sind die Zahlen Bader's jedoch sicher, da die vorliegenden Messungen theils von Dr. Graul wiederholt, theils von Dr. Schümann völlig unabhängig mit anderen Präparaten angestellt und bestätigt wurden. Letzterer fand beispielsweise für Paranitrophenol bei 25°:  $\mu_{64} = 0.87$ ;  $\mu_{128} = 1.45$ ;  $\mu_{256} = 1.90$ , also fast die oben angeführten Werthe. Auffallend sind auch einige andere Angaben Bader's: so die, dass Isobutylphenol die Constante K = 0.000027 besitzen, also reichlich 50-mal so stark als Phenol, und sogar doppelt so stark als Nitrophenol sein soll. Eine Prüfung dieser Angabe war nicht möglich, da ich das Präparat nicht beschaffen konnte. Doch sei erwähnt, dass auch noch andere Messungen dieses Autors. z. B. die der Cyanursäure, nicht bestätigt werden konnten. Weitere Messungen an Phenolen wurden, als für die Zwecke dieser Arbeit unmöglich, nicht ausgeführt; es genügt, nachgewiesen zu haben, dass auch sehr schwache Phenole doch annähernd bestimmbarer Affinitätsconstanten besitzen. Obgleich sie sehr schwache Säuren sind (mit Ausnahme der negativ substituierten), so röthen sie doch sämmtlich Lakmus, im Gegensatz zu gewissen neutral reagirenden Pseudosäuren, wie Nitroäthan.

Die für 35° berechneten Dissociation-constanten sinken mit steigender Verdünnung, was auch bei einem Controllversuch durch Dr. Schümann gefunden wurde. Auf die Erklärung dieser, für unsere Zwecke unwesentlichen Thatsache habe ich verzichtet.

Die Affinitätsconstanten echter Oxime, bei denen intramolekulare Umlagerung ausgeschlossen ist, sind wegen der minimal sauren Natur von Aldoximen und Ketoximen so gering, dass sie — im Gegensatz zu denen der Phenole — meist kaum mehr aus ihren sehr kleinen Leitfähigkeitswerthen zu berechnen sind. Damit steht in Uebereinstimmung, dass die meisten Oxime, wieder im Gegensatz zu den Phenolen, selbst empfindliches Lakmus nicht mehr röthen. Ja, die eben erwähnte Indifferenz macht es sogar sehr wahrscheinlich, dass die etwas grössere Leitfähigkeit mancher Oxime, z. B. des Methylphenylketoxims nicht von einer Dissociation in Form von

Säuren, sondern in Form von Salzen herröhrt, indem  $\text{C} : \text{N} \text{OH}$

übergehen könnte in  $\text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} = \text{C} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{H} \end{cases}$ . Denn wenn die aus den  $\mu$ -Werthen berechneten Affinitätsconstanten ( $K$  für Methylphenylketoxim  $= 4 \times 10^{-7}$ ) bisweilen die der Phenole erreichen, so sollte auch saure Indicatorreaction eintreten.

Selbst die Acetyltnitrolsäure, das Nitroaldoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ , besitzt trotz der Nachbarschaft der Nitrogruppe nach meinen Messungen<sup>1)</sup> nur die Affinitätskonstante  $1.4 \times 10^{-7}$ , ist also noch etwa 4-mal schwächer als Phenol.

Man kann also schon aus dieser Thatsache schliessen: Wenn sogar ein Nitrooxim noch erheblich schwächer als ein Phenol ist, so sind solche Oxime, welche wie die Violursäure, sich zu ausgesprochenen Säuren ionisiren, Pseudosäuren, welche constitutiv verschiedene Ionen bilden. Wir werden auf diese Thatsache noch bei den Chinonoximen und gewissen Ketoximen (Isonitrosoacetou) zurückkommen.

Die Affinitätsconstanten einiger anderer, schwacher Säuren sollen ebenfalls an dieser Stelle angeführt werden; es handelt sich namentlich um Stickstoffwasserstoff und Methylnitramin und deren Stärke bei verschiedenen Temperaturen.

Stickstoffwasserstoff wird in der Literatur als eine ziemlich schwache Säure, etwa von der Grössenordnung der Essigsäure, angeführt; Messungen sind aber nicht angegeben, jedenfalls weil sich die Lösung auch nach meinen Beobachtungen namentlich unter dem Einflusse des Stromes an den Elektroden schon bei mittleren Temperaturen merklich zersetzt. Bei  $0^\circ$  ist sie beständiger. Die untersuchte Lösung war durch Schütteln von etwas überschüssigem Stickstoffsilber mit reiner Salzsäure bereitet und danach titriert worden. Die  $\mu$ - und  $K$ -Werthe sind wegen der erwähnten Zersetzung wahrscheinlich etwas zu niedrig, da die Leitfähigkeit schon während der Messungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2834.

etwas zurückging. Als Grenzwerte wurden die der Salzsäure eingesetzt, also  $\mu$  bei  $25^\circ = 384$ ,  $\mu_x$  bei  $0^\circ = 243$ .

v	N <sub>3</sub> H bei $0^\circ$			N <sub>3</sub> H bei $25^\circ$		
	$\mu$	K	$\mu$	K		
64	6.4	0.00100	18.8	0.00192		
128	8.7	0.00096	—	—		
256	11.9	0.00091	—	—		

Stickstoffwasserstoff ist also in der That bei  $25^\circ$  fast genau so stark wie Essigsäure, bei  $0^\circ$  jedoch erheblich schwächer. Die mit steigender Temperatur stark steigende Affinitätskonstante zeigen bekanntlich auch andere Stickstoffsäuren. Ähnlich verhält es sich mit sogen. Methylnitramin:

#### Methylnitramin, CH<sub>3</sub>.N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H.

Bei $0^\circ$ ; $\mu_x = 221$ .			Bei $25^\circ$ ; $\mu_x = 856$ !).			Bei $40^\circ$ ; $\mu_x = 422$ .		
v	$\mu$	K	v	$\mu$	K	v	$\mu$	K
32	—	—	—	1.65	$6.4 \times 10^{-5}$	—	—	—
64	1.01	$3.3 \times 10^{-5}$	245	$6.9 \times 10^{-5}$	3.13	$8.7 \times 10^{-5}$	—	—
128	1.36	$3.0 \times 10^{-5}$	3.50	$7.2 \times 10^{-5}$	4.30	$8.3 \times 10^{-5}$	—	—
256	1.68	$3.0 \times 10^{-5}$	5.01	$7.5 \times 10^{-5}$	6.24	$8.7 \times 10^{-5}$	—	—
512	2.72	$3.0 \times 10^{-5}$	7.22	$7.9 \times 10^{-5}$	8.79	$8.7 \times 10^{-5}$	—	—
<u>Mittel K = <math>3.0 \times 10^{-5}</math></u>			<u>K = <math>7.2 \times 10^{-5}</math></u>			<u>K = <math>8.6 \times 10^{-5}</math></u>		

Methylnitramin, das als Säure etwa 140-mal stärker ist als Phenol, zeigt also ebenfalls ein erhebliches Wachsen der Stärke mit steigender Temperatur, ähnlich dem sogen. Nitroharnstoff und Nitrourethan.

Der Einfluss der Temperatur auf die Affinitätskonstante echter, besonders schwacher Säuren lässt sich aus den obigen Messungen zwischen  $0^\circ$  und  $40^\circ$  ableiten. Gefunden wurde:

	0°	25°	35°	40°
K für Resorcin . . . . .	$8.1 \times 10^{-7}$	$6.4 \times 10^{-7}$	—	$87.0 \times 10^{-7}$
» » p-Cyanphenol . . . .	$30 \times 10^{-7}$	$61 \times 10^{-7}$	$81 \times 10^{-7}$	—
» » p-Nitrophenol . . . .	$51 \times 10^{-7}$	$96 \times 10^{-7}$	$152 \times 10^{-7}$	—
» » o-Nitrophenol . . . .	$60 \times 10^{-7}$	$75 \times 10^{-7}$	$88 \times 10^{-7}$	—
» » Methylnitramin . . .	$300 \times 10^{-7}$	$720 \times 10^{-7}$	$860 \times 10^{-7}$	—
» » Stickstoffwasserstoff	0.0010	0.0019	—	—

Wie man sieht, wachsen diese Affinitätskonstanten sämtlich recht stark mit der Temperatur im Gegensatz zu denen der meisten übrigen Säuren, aber in Uebereinstimmung mit Nitroharnstoff, Nitrourethan und Amidotetrazol nach Baur's Messungen<sup>2)</sup>. Hervorzu-

<sup>1)</sup> Mittelwerth aus zwei Messungen des Hrn. Dr. Max Buchner. Zu Folge einer Privatmittheilung von Franchimont hat Hrn. Rouffaen schon früher die Leitfähigkeit des Methylnitramins ähnlich bestimmt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 23, 413.

heben ist, dass die meisten Constanten (von Resorcin, Cyanphenol, *p*-Nitrophenol, Methylnitranin und Stickstoffwasserstoff, aber auch von Nitrourethan und Amidotetrazol) bei 25° rund doppelt so gross sind als bei 0°. Die obigen Beispiele zeigen auch, dass nicht nur „Stickstoffsäuren“ diese Abnormalität zeigen. Freilich dürften danach auch abnorm wachsende Affinitätsconstanten (und Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit), die auch bei der Violursäure aufgefunden wurden, nicht mehr als ein Hinweis für das Vorhandensein von Ionisationsisomerie (Constitutionsverschiedenheit zwischen nicht ionisirter und ionisirter Substanz) zu betrachten sein, wie ich dies mit Guinchard annahm. Immerhin ist zu beachten, dass für die meisten der oben zusammengestellten Stoffe Tautomerie und damit das Vorhandensein mehrerer Zustände in wässriger Lösung möglich ist.

Indicatorreactionen zum Nachweis echter (auch sehr schwacher) Säuren gewinnen nach Bestimmung der Affinitätsconstanten sehr schwacher Säuren an Bedeutung. Wenn Phenol ( $K = 5.0 \times 10^{-7}$ ), Kohlensäure ( $K = 3.2 \times 10^{-7}$ ), Schwefelwasserstoff ( $K = 1.2 \times 10^{-7}$ ) noch Lakmus sehr deutlich röthen, so kann man behaupten: Eine Substanz, die empfindliches Lakmus (das an Schärfe alle anderen Indicatoren weit übertrifft) nicht mehr röthet, wird als Säure noch schwächer sein, und kann praktisch in den meisten Fällen als indifferent gelten. Dieses Factum kann nicht nur für die Diagnose von Pseudosäuren wichtig werden, sondern auch dazu dienen, um verschiedenen Stoffen, die wegen ihrer geringen Leitfähigkeit Säuren sein könnten, doch den sauren Charakter abzusprechen. Denn in derartigen Fällen ist Indifferenz gegen empfindliches Lakmus ein sicherer Beweis für die Abwesenheit von Wasserstoffionen, trotz der (meist minimalen) Leitfähigkeit. So genügt die Neutralität von Isatin, Carbostyryl und Oxyppyridin vollständig, um diese Stoffe als indifferent zu charakterisiren, und für sie die Lactamgruppe ( $\text{CO} \cdot \text{NH}$ ) höchst wahrscheinlich zu machen, wofür auch die Absorptionsspectren sprechen<sup>1)</sup>. Die Leitfähigkeit mancher solcher Stoffe, z. B. gerade des Carbostyryls und Isatins, ist nach meinen Versuchen dagegen zwar sehr gering, aber doch nie nahezu gleich Null; sie ging aber regelmässig um so mehr zurück, je mehr diese Substanzen gereinigt wurden, sodass die Leitfähigkeit hier wohl nur auf das Vorhandensein besonders schwer zu entfernender Verunreinigungen zurückzuführen ist. In manchen Fällen können diese Erscheinungen allerdings auch anders erklärt werden: es ist schon oben darauf hingewiesen worden, dass gewisse Oxime mit neutraler Reaction, aber bestimmbarer Leitfähigkeit und bestimmbarer (scheinbarer?) Affinitätskonstante nicht in Form von Säure, sondern spurenweise in Form von

<sup>1)</sup> Hartley und Dobbie, Ann. Chem. Soc. 16, 47.

Salzen dieses Art sein dürfen. Umgekehrt darf dagegen nicht, wie man erwarten sollte, aus dem blossen Eintritt der Indicatorreactionen (Röthung von Lakmus) ohne Weiteres das Vorhandensein einer echten Säure gefolgert werden. Die Indicatorreaction ist eben auch eine rein chemische Reaction, und es lässt sich sehr wohl denken, dass Stoffe, die in rein wässriger Lösung als Pseudosäuren vorhanden sind, schon durch Berührung mit Lakmus in echte Säuren verwandelt werden und nunmehr secundär sauer reagiren. Dass derartige Fälle wirklich vorkommen, dafür liefert die Bor-Säure<sup>1)</sup> ein eclatantes Beispiel; denn es wird später gezeigt werden, dass dieselbe trotz ihrer sauren Reaction keine echte Säure, sondern nur eine Pseudosäure sein kann.

Als Indicator auf schwache Säuren kann bekanntlich auch eine Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat gelten, die selbst durch Kohlensäure noch deutlich braun gefärbt wird. Doch wird die Anwendbarkeit dieser Lösung bei manchen organischen Stoffen als Reagens auf deren saure Natur deshalb nicht selten illusorisch, weil dieselben das primär freigemachte Jod fixiren. So wird diese schwach gelbliche Lösung durch Phenol (und auch durch Blausäure) sogar entfärbt, wohl unter Bildung von Jodphenolen. Bemerkenswerth ist aber das Verhalten des Acetessigesters: derselbe färbt Kaliumjodid-Kaliumjodat in der Kälte dunkelbraun, die Farbe verschwindet aber beim Erwärmen und tritt beim Abkühlen wieder auf: was vielleicht ein sichtbares Anzeichen dafür sein könnte, dass, in Uebereinstimmung mit anderen Beobachtungen, die saure Enolform bei steigender Temperatur zu Gunsten der indifferenten Ketoform zurücktritt.

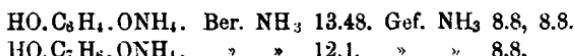
Ammoniumsalze der Phenole (und Oxime). Was als Charakteristicum echter Säuren — im Gegensatz zu vielen Pseudosäuren — hervorgehoben wurde, gilt auch für sehr schwache Säuren, wie die Phenole, und sogar noch für manche äusserst schwache Säuren, wie die Oxime: sie bilden direct additiv Ammoniumsalze. Dieselben entstehen aus einwertigen Phenolen am besten durch Überleiten von trocknem Ammoniak unter starker Erwärmung, und fallen auch ans ihrer Ligroïnlösung, meist aber nicht aus ihrer Benzollösung nieder, da sie im Gegentheil von Benzol aufgenommen werden. Von guter Beschaffenheit und annähernd konstanter Zusammensetzung sind allerdings nur die Ammoniumsalze der stärkeren Phenole zu erhalten; so ist z. B. Paracyanphenol-ammonium schon von Auwers<sup>1)</sup> beschrieben worden.

Von zweiwertigen Phenolen giebt das sehr schwache Resorcin, am besten in Toluollösung, ein direct niederafallendes Ammoniumsalz: Hydrochinon, das in Benzol und Toluol kaum löslich ist, fixirt

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 3040.

wenigstens in trocknem Zustande leicht Ammoniak; Brenzkatechin-Ammonium wird am besten aus ätherischer Lösung, Orcinammonium aus benzolischer Lösung durch Ligroin gefällt. Beide Salze waren kaum gewichtsconstant zu erhalten und ergaben durch Titration des gebundenen Ammoniaks, dass sie weniger, als 1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Phenol enthielten.



Pyrogallolammonium ist am besten charakterisiert; es fällt aus der Benzollösung durch trocknes Ammoniak sofort voluminös nieder und kommt, annähernd gewichtsconstant geworden, der berechneten Zusammensetzung nahe.



Die echten Oxime stehen mit ihrer minimalen Leitfähigkeit auch hier an der Greuze der Säuren; doch vermögen noch viele derselben direct Ammoniak zu addiren. So wird z. B. Anisantialdoxim in Ligroinlösung durch Ammoniak — obgleich ölig — gefällt, wogegen andererseits *m*-Chlorbenzantialdoxim weder in Lösung noch in festem Zustande von Ammoniak verändert wird.

Dass das Methylnitramin bei seiner viel stärker ausgesprochenen sauren Natur auch in nicht ionisirenden Lösungsmitteln sofort in das Ammoniumsalz verwandelt wird, ist nur als ein neues Zeichen dafür bemerkenswerth, dass es in jeder Beziehung als echte hydroxylhaltige Säure,  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}\cdot\text{OH}$ , und nicht als wahres Nitramin,  $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{NO}_2$ , reagirt; denn es mag daran erinnert werden, dass es sich hierin dem Isophenylnitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{NO}\cdot\text{OH}$ , und nicht dem Phenylnitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ , analog verhält, also auch analog constituir sein wird.

**Charakteristik der Alkalosalze schwacher Säuren.** Der bekannteste qualitative Nachweis der Hydrolyse von Alkalosalzen schwacher Säuren, ihre alkalische Reaction (am schärfsten ebenfalls gegen empfindliches Lakmus) ist im Gegensatze zu der entsprechenden Indicatorreaction zum Nachweis von Säuren deshalb nicht nur von geringerer Bedeutung, sondern bisweilen sogar trügerisch, weil manche Alkalosalze wegen ihrer Leichtlöslichkeit oder Zersetzlichkeit (z. B. viele Diazotate) kaum frei von Alkalien oder Alkalicarbonaten zu erhalten sind, sodass man mit Unrecht aus der alkalischen Reaction auf eine erhebliche Hydrolyse des reinen Salzes schliessen würde. Deshalb treten die Eingangs hervorgehobenen beiden Methoden in den Vordergrund.

Schätzung der Hydrolyse durch Leitfähigkeit. Neutral-salze ohne nachweisbare Hydrolyse sind bekanntlich dadurch charakterisiert, dass die Zuwachse ihrer molekularen Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung gegen die Null convergiren und von  $v = 1000$

an bereits so gering werden, dass man sie von da ab für viele Zwecke vernachlässigen kann. Ferner ist bekanntlich die Zunahme des Leitvermögens von  $v_{32}$  bis  $v_{1024}$  bei 25° besonders charakteristisch: Es beträgt  $\Delta_{1024-32}$  für Natriumsalze und Kaliumsalze rund 10—12 Einheiten.

Hydrolytisch gespaltene Alkalosalze (also Alkalosalze schwacher Säuren) zeigen dagegen in Folge der Bildung freien Alkalis bzw. des nächst H am schnellsten wandernden OH-Ions stets grössere Leitfähigkeit. Da ferner die Hydrolyse mit der Zunahme der Verdünnung zunimmt, so streben die hydrolysirten Alkalosalze keinem Grenzwerte zu, sondern werden mit zunehmender Verdünnung wachsende Werthe ergeben; die Differenzen  $\Delta_{1024-32}$  werden also im Allgemeinen um so mehr die obigen Werthe übertreffen, je grösser die Hydrolyse ist. Nur ist auch hier, wie bei der Leitfähigkeit der Aetzalkalien, der »Kohlensäurefehler« von störendem und sehr starkem Einfluss. Wie freies Natron schon von mässiger Verdünnung an nicht mehr Zunahme, sondern wegen der unvermeidlichen Bildung von Carbonat sogar Abnahme der molekularen Leitfähigkeit zeigt, so kann dies auch für hydrolytisch gespaltene Natriumsalze eintreten, wodurch die  $\Delta$ -Werthe bisweilen fast unveränderlich, bisweilen sogar trotz Zunahme der Verdünnung kleiner werden.

Die Hydrolyse der Natriumsalze von sehr schwachen Säuren, mit einer Affinitätskonstante von rund  $(1-10) \times 10^{-7}$ , zeigt sich am deutlichsten durch das Verhalten von



Gleichmolekulare Lösungen reinsten Phenols in reinstem Natron ergaben:

$v$	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	72.7	78.0	83.8	89.7	95.0	100.9
$\Delta$	5.3	5.8	5.9	5.3	5.9	
$\Delta_{1024-32} = 28.2$						

Phenol als sehr schwache Säure ( $K = 5.0 \times 10^{-7}$ ) erzeugt also ein Natriumsalz, dessen sehr starke Hydrolyse sich durch die — hier fast regelmässig — wachsenden  $\Delta$ -Werthe und ein fast dreimal zu grosses  $\Delta_{1024-32}$  auszeichnet. Wie zu erwarten, wird die Hydrolyse durch Uberschuss von Phenol zurückgedrängt, bleibt aber stets weitgehend erhalten; gefunden wurde:

$2 \text{ C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH} + 1 \text{ NaOH}$			$4 \text{ C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH} + 1 \text{ NaOH}$		
$v$	$\mu$	$\Delta$	$\mu$	$\Delta$	
32	67.7	3.7	66.2	4.4	
64	71.4	3.2	70.6	2.3	
128	74.6	4.6	72.9	2.7	
256	79.2	5.3	75.6	4.0	
512	84.5	6.4	79.6	5.1	
1024	90.9		84.7		
$\Delta_{1024-32} = 23.2$			$\Delta_{1024-32} = 18.5$		

Aus der Veränderlichkeit der  $\mathcal{A}$ -Werthe geht auch hervor, dass der Kohlensäurefehler durch überschüssiges freies Phenol allmählich compenstirt wird; denn die  $\mathcal{A}$ -Werthe gehen alsdann auch bei sehr verdünnter Lösung nicht zurück, wie z. B. beim Trinatriumphosphat, sondern nehmen continuirlich zu.

**Orthochlorphenolnatrium.** Obgleich sich Orthochlorphenol nicht so absolut rein darstellen liess, wie es zur Ermittelung der Affinitätsconstanten nöthig ist, wurde doch sein Natriumsalz von Hrn. Farmer zur approximativen Bestimmung des  $\mathcal{A}$ -Werthes untersucht.

Cl.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .ONa bei 25°						
v	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	72.0	--	--	--	84.4	88.7
$\mathcal{A}_{1024-32} = 16.7$ .						

Wie man sieht, zeigt sich der Zuwachs der Stärke durch Eintritt des Chloratoms in dem recht erheblichen Sinken des  $\mathcal{A}$ -Werthes, von 28 auf ca. 17 Einheiten.

**Dichlorphenolnatrium und p-Cyanphenolnatrium** sind, entsprechend der erheblich grösseren Affinitätsconstanten der beiden negativ substituirten Phenole ( $K = 31 \times 10^{-7}$  und  $61 \times 10^{-7}$ ) nur noch wenig hydrolysirt. Die Hydrolyse giebt sich, abgesehen von der alkalischen Reaction, nicht mehr in den fast normal gewordenen Werthen  $\mathcal{A}_{1024-32}$  zu erkennen, wohl aber noch daran, dass die Zunahmen bei steigender Verdünnung nicht deutlich gegen die Null convergiren.

Cl <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .ONa			CN.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .ONa	
v	$\mu$	$\mathcal{A}$	$\mu$	$\mathcal{A}$
32	64.2	3.0	66.3	2.7
64	67.2	2.1	69.0	2.1
128	69.3	2.8	71.1	2.2
256	71.6	2.9	73.3	2.3
512	74.5	1.6	75.6	2.4
1024	76.1		78.0	
	11.9		11.7	

Noch stärkere Phenole geben natürlich Natriumsalze, die sich hinsichtlich der Leitfähigkeit nicht mehr sicher von Neutralsalzen unterscheiden lassen; hierzu gehören schon die Natriumsalze der Nitrophenole, wobei auf die bereits publicirten Messungen verwiesen werden kann.

Aus diesen Versuchen folgt also jedenfalls mit Sicherheit:

Echte Säuren von der Stärke des Phenols erzeugen Natriumsalze von »abnormaler Leitfähigkeit«; letztere nähert sich aber schon bei etwa 10 mal so starken Säuren der normalen Leitfähigkeit. Dass die noch weit schwächeren echten, nicht umlagerungsfähigen Oxine

auch noch weit mehr hydrolysierte Natriumsalze erzeugen, geht bereits daraus hervor, dass sich nach H. Goldschmidt viele Oxime, z. B. Synbenzaldoxim, nicht einmal mehr in der gleichmolekularen Menge Natron völlig auflösen. So geben auch die aus demselben Grunde ungenauen und deshalb nicht ausführlich mitgetheilten Messungen von (1 Benzaldoxim + 1 NaOH) mit steigender Verdünnung einen noch viel höheren Leitfähigkeitszuwachs, als Phenolnatrium.

Ammoniumsalze schwächer Säuren zeigen wegen der weit geringeren Stärke des Ammoniaks ein abweichendes, aber noch schärfer von neutralen Ammoniumsalzen unterschiedenes elektrisches Verhalten. Wie beim freien Ammoniak gegenüber dem Natron, tritt auch bei Ammoniumsalzen sehr schwächer Säuren der Kohlensäurefehler bei wachsender Verdünnung deshalb zurück, weil die Leitfähigkeit des (hydrolytisch erzeugten) Ammoniaks viel stärker wächst als die des Natrons. Deshalb äussert sich auch die Hydrolyse in der Leitfähigkeit besonders deutlich und in umgekehrtem Sinne, als bei den entsprechenden Natriumsalzen, namentlich bei hohen Verdünnungen. Die Leitfähigkeit von Ammoniumsalzen schwächer Säuren steigt (mit Ausnahme geringer Abweichungen durch Versuchsfehler) mit steigender Verdünnung und zeigt deshalb die Hydrolyse meist schärfer durch wachsende  $\Delta$ -Werthe an. Die Lösungen von 1 Mol.-Gew. Phenol in 1 Mol.-Gew. Ammoniak geben folgende Werthe

$C_6H_5OH + H_3N$			Hydrochinon + $H_3N$		
$v$	$\mu$	$\Delta$	$v$	$\mu$	$\Delta$
32	30.7	1.9		28.1	2.1
64	32.6	3.3		30.2	2.6
128	35.9	2.7		32.8	6.1
256	38.6	6.6		38.9	6.6
512	45.2	9.5		45.5	14.1
1024	54.7			59.6	
		24.0			31.5

Das Dichlorphenolammonium zeigt, geniess der grösseren Stärke des Dichlorphenols, diese Verhältnisse nur noch andeutungsweise; Cyanammonium (d. i. eine Mischung von 1 Mol.-Gew. HCN + 1 Mol.-Gew.  $H_3N$ ) zeigt anfangs geringe negative  $\Delta$ -Werthe, die dann aber auch mit zunehmender Verdünnung wachsen.

$Cl_2C_6H_3OH + H_3N$			CNH + $H_3N$		
$v$	$\mu$	$\Delta$	$v$	$\mu$	$\Delta$
32	--			68.5	-0.6
64	83.9	2.3		67.9	-0.1
128	86.2	1.8		67.8	+1.6
256	88.0	1.9		69.4	+3.6
512	89.9	2.5		73.0	+4.2
1024	92.4			77.2	

**Bestimmung der Hydrolyse von Natriumphenolaten durch  
Verseifungsgeschwindigkeit.**

(Nach Versuchen des Hrn. Dr. Robert C. Farmer.)

Die quantitative Bestimmungsmethode der Hydrolyse durch Katalyse von Estern, bezw. die hierzu dienende Gleichung ist von J. Shields<sup>1)</sup> entwickelt worden. Die Verseifung eines Esters durch ein hydrolytisch gespaltenes Salz erfolgt nach der Gleichung:

$$K = \frac{C_2 - x_0}{C - C_2} \cdot \frac{1}{C_2 - x_1} = \frac{C}{C - C_2} \cdot \frac{1}{C - x_1} \cdot \frac{C_2 - x_0}{k(t_1 - t_0)}$$

in welcher bedeutet: k den specifischen, für eine bestimmte Base und einen bestimmten Ester ermittelten, bezw. zu ermittelnden Geschwindigkeitscoefficienten; C die Concentration des betr. Esters und  $C_2$  die des betr. Natriumsalzes nach der Zeit t; x die nach der Zeit t umgewandelte (verseifte) Menge des Esters. Aus K berechnet sich die Anfangsconcentration des freien Alkalis A nach der Gleichung

$$A^2 = K(C_2 - A),$$

hiernach beträgt die Hydrolyse in Procenten des betr. Salzes  $\frac{100A}{C_2}$ . Hierbei werde mit Bezug auf die unten folgenden Tabellen daran erinnert, dass gemäss den Bedingungen, unter denen die Gleichung entwickelt ist, die Anfangswerte der Bestimmungen nicht zur Berechnung der Constanten geeignet sind, sondern nur die nach längerer Zeit gefundenen Zahlen.

Bei der Ausführung der Versuche wurde im Allgemeinen den Angaben von Shields gefolgt; die betr. Phenole wurden bei konstanter Temperatur in der molekularen Menge Natron gelöst, dann die bestimmte Menge Ester in einer scharf graduirten Pipette hinzugefügt und sofort mit Wasser zum bestimmten Volum aufgefüllt. Die nach bestimmten Zeiten herauspipettirten Mengen (meist je 10 ccm) wurden mit dem Indicator *p*-Nitrophenol auf den neutralen Punkt titriert. Die Menge des Esters wird zweckmässig je nach der Menge des freien bzw. hydrolytisch erzeugten Natrons variiert. Für freies Natron wurden gleichmolekulare Mengen, für wenig hydrolysierte Salze ein Ueberschuss des Esters gewählt, da sonst die Verseifung zu langsam verlief. Ebenso empfahl es sich gerade bei der vorliegenden Untersuchung von wenig hydrolysierten, negativ substituirten Phenolaten, nicht wie Shields, Aethylacetat zu nehmen, sondern Methylacetat, das sich weit schneller verseift. Demnach musste aber auch erst, als Grundlage für die übrigen Messungen, die Verseifungs-

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 12, 167.

geschwindigkeit von Methylacetat durch Natron bestimmt werden.

Eine  $\frac{1}{100}$ -norm. Lösung von reinem Natron wurde bei  $25^{\circ}$  mit etwas mehr, als der äquivalenten Menge reinen Methylacetats versetzt. Der Verlauf der Reaction wurde durch Titration mit  $\frac{1}{100}$ -norm. Schwefelsäure und *p*-Nitrophenol verfolgt. Die Berechnung erfolgte nach der Arrhenius'schen Gleichung<sup>1)</sup>.

$$k = \frac{1}{t_n - t_1} \cdot \frac{C_1 - C_n}{C_1 \cdot C_n} \cdot \left\{ 1 - \frac{s}{2} \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_n} \right) \right\}$$

Im vorliegenden Falle war die Anfangsconcentration des Natrons ( $C$ ) also 0.0100, die des Methylacetats ( $C+s$ ) betrug 0.01026.

In der folgenden Tabelle bedeutet  $t$  = Zeit in Minuten; die Concentrationen  $C$  und ( $C+s$ ) sind in Einheiten von  $10^{-5}$  Grammäquivalent pro Liter angegeben.

$\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOCH}_3$  bei  $V = 100$  und  $25^{\circ}$ .

Zeit	$C$	$C+s$	$K$
0	1000	1026	—
2.4	809	835	9.6
5.9	622	648	9.9
9.2	505	531	10.2
13.4	400	426	10.7
19.1	332	358	10.0
24.9	271	297	10.1
30.5	217	243	10.9
38.0	201	227	9.6
44.4	166	192	10.6

Mittelwerth von  $K = 10.2$ .

Den folgenden Berechnungen ist dieser Werth von  $K$  zu Grunde gelegt.

Da Shields ferner nur die Hydrolyse des Phenolkaliums durch Aethylacetat bei anderen Verdünnungen bestimmt hatte, war auch hierzu zuerst vermittelst Methylacetat zu bestimmen die

#### Hydrolyse des Phenolnatriums.

In der folgenden Tabelle (Berechnung nach Shields) bedeutet:  $C_2 - x$  = Concentration des Phenolnatriums,  $C - x$  = Concentration des Esters, beide wieder in Einheiten von  $10^{-5}$  Gr.-Aeq. pro Liter; die vierte Spalte enthält eine willkürliche Constante, aus deren Mittelwerth die Constante  $K$  von Shields berechnet wurde.

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 1, 115.

$C_6H_5.ONa$  bei  $V = 100$  und  $25^\circ$ .

Zeit	$C_2 - x$	$C - x$	Const.
0	1000	2710	—
9.5	877	2587	—
16.5	802	2512	[396]
30.7	715	2425	[485]
41.2	643	2353	620
52.5	594	2804	671
63.8	565	2275	664
78.8	550	2260	628

Mittelwerth = 664.

Aus diesem Mittelwerth berechnet sich  $K = 850 \times 10^{-7}$ , wenn man in der Shield'schen Gleichung  $K = 10.2$  setzt; hieraus ergibt sich als Anfangsconcentration der freien OH-Ionen  $= 88 \times 10^{-8}$ , und daraus endlich, da die ursprüngliche Concentration des Phenolnatriums  $= 0.01$  war, Hydrolyse von  $C_6H_5.ONa$  bei  $V = 100$  und  $25^\circ = 8.80$  pCt.

Auf dieselbe Weise wurde die Hydrolyse von Natriumsalzen negativ substituirter, also stärkerer Phenole untersucht und berechnet; meist jedoch, mit Rücksicht auf die Leitfähigkeitsbestimmungen, bei der Verdünnung  $V = 32$ , bezw. anderen Potenzen von 2. Bei manchen, nur wenig hydrolyairten Natriumsalzen mussten die Versuche tagelang fortgesetzt werden.

Parachlorphenolnatrium bei  $V = 32$  und  $25^\circ$ .

Zeit	$C_2 - x$	$C - x$	Const.
0	3125	10486	—
4.5	2955	10316	—
18.5	2672	10033	—
25	2598	9939	[684]
58	2550	9611	850
80	2109	9470	872
104	1986	9847	877
154	1785	9146	894

Mittel = 873.

Hieraus berechnet:  $K = 2677 \times 10^{-8}$ ;  $A = 9.01 \times 10^{-4}$ Grad der Hydrolyse von  $p\text{-Cl.C}_6H_4.ONa = 2.88$  pCt.Orthochlorphenolnatrium bei  $V = 32$  und  $25^\circ$ .

Zeit	$C_2 - x$	$C - x$	Const.
0	3125	10486	—
10	2843	10204	[419]
20.5	2662	10028	[585]
45	2481	9842	545
243	1907	9268	446
262	1854	9215	460
1250	974	8335	429

Mittel = 472.

Hieraus berechnet:  $K = 1447 \times 10^{-8}$ ;  $A = 6.65 \times 10^{-4}$ 

Grad der Hydrolyse = 2.13 pCt.

**2,4-Dichlorphenolnatrium bei V = 32 und 25°.**

Zeit	C <sub>2</sub> - x	C - x	Const.
0	3125	10486	—
1200	2345	9706	—
1440	2260	9621	[330]
2460	2145	9506	260
2880	2053	9414	274
4020	1933	9294	254
4020	1893	9254	277
4350	1831	9192	296
4350	1837	9198	285

Mittel = 274

Hieraus berechnet: K =  $840 \times 10^{-6}$ ; A =  $16.17 \times 10^{-5}$ 

Grad der Hydrolyse = 0.52 pCt.

**2,4,6-Trichlorphenolnatrium bei V = 32 und 25°.**

Zeit	C <sub>2</sub> - x	C - x	Const.
0	3125	13108	—
1020	2883	12866	[312]
1440	2532	12515	[154]
2460	2316	12299	179
2880	2228	12211	194
6000	1896	11879	196

Mittel = 190

Hieraus berechnet: K =  $4295 \times 10^{-10}$ ; A =  $1.155 \times 10^{-4}$ 

Grad der Hydrolyse = 0.37 pCt.

**Paranitrophenolnatrium bei V = 32 und 25°.**

Zeit	C <sub>2</sub> - x	C - x	Const.
0	3125	10486	—
3060	2522	9883	[693]
4620	2461	9822	[569]
13820	1900	9261	792
15080	1841	9202	817
18220	1730	9091	836

Mittel = 815

Hieraus berechnet: K =  $25.0 \times 10^{-6}$ ; A =  $88 \times 10^{-5}$ 

Grad der Hydrolyse = 0.28 pCt.

**Paracyanphenolnatrium bei V = 32 und 25°.**

Zeit	C <sub>2</sub> - x	C - x	Const.
0	3125	13108	—
31	3087	13071	—
1020	2478	12463	[261]
1260	2316	12301	343
1440	1655	11640	449
5445	1639	11624	351

Mittel = 381

Hieraus berechnet: K =  $861 \times 10^{-6}$ ; A =  $16.4 \times 10^{-5}$ 

Grad der Hydrolyse = 0.52 pCt.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch noch der Einfluss der Verdünnung auf die Hydrolyse untersucht. Nach Shields verhalten sich die Grade der hydrolytischen Zersetzung wie die Quadratwurzeln aus den Verdünnungen. Für Salze mit geringer Hydrolyse trifft dies ziemlich genau zu; allein für stark hydrolysierte Salze sind die Abweichungen ziemlich erheblich, und ist dann vielmehr die bekannte Gleichung

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = k$$

gültig, worin  $V$  = Verdünnung und  $x$  = Grad der Hydrolyse. Zur Bestätigung wurde das 2,4-Dichlorphenolnatrium bei verschiedenen Verdünnungen untersucht. Auf Grund der (hier nicht wiedergegebenen) Versuchsreihen des Hrn. Farmer ergibt sich:

#### Hydrolyse von $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O Na}$ bei 25°.

Verdünnung (V)	16	32	64
Hydrolyse (x) gefunden	: 0.38 pCt.	0.52 pCt.	0.76 pCt.
» ber. nach $\frac{x^2}{(1-x)V} = k$	» 0.37	» 0.53	» 0.75

Die Gültigkeit dieser Gleichung wird auch durch später folgende Messungen des Natriumsalzes aus Isonitrosoaceton bestätigt.

Nach dieser Gleichung ergibt sich auch aus der gefundenen Hydrolyse des Natriumphenolats bei  $V_{100} = 8.8$  pCt., die Hydrolyse bei  $V_{32}$  zu rund 5 pCt., welche Berechnung für den unten folgenden Vergleich der Hydrolyse sämtlicher Phenolate erforderlich war.

#### Zusammenstellung und Discussion.

In der folgenden Tabelle sind die Affinitätsconstanten der untersuchten, schwachen bis sehr schwachen Säuren, nach steigenden K-Werten geordnet, sodann die  $\Delta$ -Werthe ihrer Natriumsalze und endlich die hydrolytischen Zersetzunggrade der letzteren zum Vergleich zusammengestellt.

Säure	$K$ bei 25°	Natriumsalz		
		$\Delta_{1024-32}$	Hydrolyse bei $V_{32}$	
Phenol . . . . .	$5.0 \times 10^{-7}$	28.0	ca. 6	pCt.
Monochlorphenol ( <i>o</i> ) <sup>1)</sup> . . .	—	16.7	» 2.1	»
Dichlorphenol (2.4) . . .	$31 \times 10^{-7}$	11.9	» 0.52	»
Cyanphenol ( <i>p</i> ) . . .	$61 \times 10^{-7}$	11.7	» 0.52	»
Trichlorphenol (2.4.6) . . .	$1000 \times 10^{-7}$	—	» 0.37	»
Nitrophenol ( <i>p</i> ) . . .	$96 \times 10^{-7}$	11.9	ca. 0.28	pCt.

<sup>1)</sup> Nach Bader ist für Orthochlorphenol  $K = 40 \times 10^{-7}$ ; doch ist dieser Werth jedenfalls zu hoch, da dieses Monochlorphenol nicht stärker sein kann, als 2,4-Dichlorphenol.

Die fünf ersten Repräsentanten, bei denen (da man die tautomeren-Keto-Formen hier nicht zu berücksichtigen braucht) jede Möglichkeit einer constitutiven Veränderung des Phenoltypus, d. i. Bildung einer stärker sauren Form, ausgeschlossen ist, zeigen sehr deutlich: Je mehr die Affinitätsconstante der Säure wächst, um so geringer wird der  $\Delta$ -Werth, bezw. die Hydrolyse ihres Natriumsalzes.

Abweichend verhält sich nur das Nitrophenol, das mehr als 10-mal so schwach ist wie Trichlorphenol und dennoch ein etwas weniger hydrolysirtes Natriumsalz liefert. Allein gerade dieser Widerspruch deutet auf die auch aus anderen Gründen wahrscheinliche constitutive Verschiedenheit beider, wonach die Wasserstoffverbindung das echte Nitrophenol, die Natriumverbindung aber ein Isonitrosalz sein dürfte.

Man kann also weiter sagen: Sehr schwache einbasische Säuren<sup>1)</sup> mit einer Affinitätsconstante von ca.  $5 \times 10^{-7}$  und noch kleineren-Werthen geben (constitutiv unveränderte) Natriumsalze von sehr abnormer Leitfähigkeit (sehr grossen Werthen von  $\mathcal{A}_{1024-32}$ ) und sehr starker Hydrolyse; Säuren mit einer rund 10-mal so grossen Affinitäts-constante (z. B. Dichlor- und Cyan-Phenol) erzeugen Natriumsalze, deren  $\Delta$ -Werthe sich nur noch wenig über den normalen Werth (10-11 Einheiten) erheben, die sich aber noch durch Katalyse als merklich hydrolysirt erweisen und demgemäß auch Lakmus stark bläuen. Bei noch stärkeren Säuren (z. B. Trichlorphenol) tritt die

<sup>1)</sup> Bei schwachen zweibasischen Säuren werden die Verhältnisse etwas anders liegen; ihre Mononatriumsalze werden wegen des noch vorhandenen, zweiten, sauren Wasserstoffatoms weniger weitgehend hydrolysirt sein, als die Natriumsalze einbasischer Säuren von derselben Grössenordnung der Affinitäts-constante. Dies wurde durch Messungen von Hrn. Dr. Schümann an Monokaliumcarbonat und Mononatriumsulfhydrat bestätigt. Erinnert werde-daran, dass Kohlensäure etwa die Affinitätsconstante  $K = 3.2 \times 10^{-7}$ , Schwefelwasserstoff etwa die Constante  $K = 1.2 \times 10^{-7}$  besitzt, dass beide also noch hinter dem Phenol rangieren.

KHCO<sub>3</sub> bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	$\mathcal{A}_{1024-32}$
"	97.3	100.4	104.1	106.6	107.8	109.6	12.3

Das Bicarbonat zeigt also, entsprechend seinem bekannten Verhalten gegen Indicatoren, einen fast normalen  $\Delta$ -Werth; die Hydrolyse kann nicht beträchtlich sein; jedenfalls differiert sie sehr vor der starken Hydrolyse der Na-Salze-einbasischer Säuren von annähernd gleicher Affinitätsconstante z. B. des Natriumphenolats.

NaSH bei 25°.

Natriumsulfhydratlösung wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in reinste Natroulauge von V<sub>3</sub> bereitet; der Gehalt an Schwefelwasserstoff wurde jodometrisch bestimmt. Um sicher zu sein, dass kein unverbundenes-

Hydrolyse noch mehr zurück, und dürfte von da ab in Folge unvermeidlicher Versuchfehler nicht mehr genau zu bestimmen sein.

Somit kann man endlich vom Verhalten der Natriumsalze auf die Natur der zugehörigen Wasserstoffverbindung zur Entscheidung, ob letztere eine echte Säure oder eine Pseudosäure ist, folgendermassen schliessen.

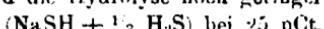
Natriumsalzen, die etwa gleich stark oder noch weniger hydrolysirt sind, als die Natriumsalze des Phenol's, der Monochlorphenole u. A. müssen constitutiv unveränderte Wasserstoffverbindungen, also echte Säuren mit Lakmusreaction und bestimmbarer (wenn auch vielleicht kleiner) Affinitätconstanten entsprechen. Dieser Schluss wird um so sicherer, je geringer die Hydrolyse der Natriumsalze wird, sodass Natriumsalzen mit fast normalen  $\mathcal{A}$ -Werthen wohl ausgesprochene echte (einbasische) Säuren mit einer Affinitätconstanten von mindestens  $50 \times 10^{-7}$  (meist aber wohl einer viel grösseren) entsprechen müssen.

Und hieraus folgt endlich umgekehrt: Wenn ein nur wenig hydrolysirtes Natriumsalz eine Wasserstoffverbindung mit sehr kleiner oder nicht mehr bestimmbarer Affinitätconstanten (kleiner als  $5 \times 10^{-7}$ ) erzeugt, so ist diese reelle Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure. In manchen, und zwar glücklicherweise gerade in besonders wichtigen und häufigen Fällen ist nun dieser elektrische Gegensatz zwischen Wasserstoff- und Alkali-Verbindung besonders stark, der daraus folgende Schluss also besonders sicher und deshalb auch experimentell zu vereinfachen. Man kann alsdann auf die quantitativ exacte Methode der Bestimmung der Hydrolyse vermittelst Methylacetat verzichten — was schon deshalb häufig geschehen muss, weil dieselbe viel Zeit erfordert und deshalb bei zersetzbaren Salzen, wie Antidiazotaten, Erythronitrolaten, manchen Isonitrosalzen u. s. w. nicht anwendbar ist, und kann sich auf eine Indicatorreaction der freien Wasserstoffverbindung und, bei alkalischer Reaction des zugehörigen

Natron mehr vorhanden war, wurde eine Lösung mit etwa 2 pCt. Ueberschuss an Schwefelwasserstoff verwandt, da letzterer die Hydrolyse viel weniger beeinflusst als ersteres.

v	32	64	128	256	512	1024	$\mathcal{A}_{1024-32}$
"	98,0	100,2	103,3	106,2	108,5	112,2	14,2

Natriumsulfhydrat ist also, entsprechend der kleinen Affinitätconstanten des Schwefelwasserstoffs, wohl etwas mehr hydrolysirt, als Bicarbonat, aber doch auch viel weniger, als z. B. Natriumphenolat. Durch Ueberschuss von Schwefelwasserstoff wird die Hydrolyse noch geringer:



v	32	64	128	256	512	1024	$\mathcal{A}_{1024-32}$
"	100,7	101,9	105,0	105,8	109,2	113,0	12,3.

Nach J. Walker (Proc. Roy. Soc. 1894, 225) besitzt NaSH den Werth  $\mathcal{A}_{1024-32} = 9$  und wirkt kaum seifend auf Aethylacetat.

Natriumsalzes, auf dessen Leitfähigkeitsbestimmungen bei  $V_{32}$  und  $V_{1024}$  beschränken.

Danach ergeben sich folgende Fälle zur Beurtheilung für das Vorhandensein von Pseudosäuren, d. i. für das Eintreten intramolekularer Umlagerung bei der Bildung von Alkalosalzen:

I. Wasserstoffverbindung neutral gegen Lakmus. Elektrische Untersuchung derselben nicht erforderlich.

1. Alkalosalz ebenfalls neutral gegen Lakmus (Vorhandensein „abnormaler Neutralisationsphänomene“). Elektrische Untersuchung des Salzes ebenfalls nicht erforderlich. Die Wasserstoffverbindung ist sicher eine Pseudosäure. Beispiel: Echtes Phenylnitromethan,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ , und Iso-Phenylnitromethannatrium,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot NO \cdot O Na$ .

2. Alkalosalz alkalisch gegen Lakmus. Leitfähigkeitbestimmung derselben erforderlich (quantitative Bestimmung der Hydrolyse durch Katalyse von Säureestern erwünscht). Wenn  $\Delta_{1024-32}$  nicht mehr als 12—13 Einheiten beträgt, ist die Wasserstoffverbindung ebenfalls eine Pseudosäure. Beispiele: sogen. Oxyazokörper = Chinonhydrazone,  $O : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , und Oxyazobenzolsalze,  $NaO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ ; Isonitrosoaceton,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot N \cdot OH$ , und sogen. Isonitrosoaceton-Natrium (s. die folgenden Abhandlungen).

II. Wasserstoffverbindung schwach; bezw. sehr schwach sauer gegen Lakmus.

Leitfähigkeitsbestimmung bzw. Bestimmung der Affinitätskonstante  $K$  erforderlich. Wenn hiernach  $K$  wegen Kleinheit der  $\mu$ -Werthe kaum bestimmbar, die Säure also äußerst schwach ist (primäre Nitrosamine,  $R \cdot NH \cdot NO$ , Dinitroäthan,  $CH_3 \cdot CH(NO_2)_2$ ) oder wenn  $K$  sehr klein (unter  $5 \times 10^{-7}$ ), die Säure also sehr schwach ist (Aethylnitrolsäure  $CH_3 \cdot C(NO_2) \cdot N \cdot OH$ ,  $K = 1.6 \times 10^{-7}$ ), so folgt ebenfalls, wenn

1. Alkalosalz neutral gegen Lakmus (Elektr. Untersuchung nicht erforderlich): Die Wasserstoffverbindung ist eine Pseudosäure. Beispiele: Nitrophenylnitrosamin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$ , und Antidiazotat,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N$

$N \cdot ONa$ ; Aethylnitrolsäure,  $CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \leqslant \\ \geqslant \end{array} NO_2 \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} N \cdot OH$ , und Erythro-nitrolat,  $CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \leqslant \\ \geqslant \end{array} O \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} NO \cdot ONa$  (?); Dinitroäthan,  $CH_3 \cdot CH(NO_2)_2$ , und Isodinitroäthansalz,  $CH_3 \cdot C(NO_2) \cdot NO \cdot ONa$ .

2. Alkalosalz alkalisch gegen Lakmus. Für diesen Fall wird die Entscheidung, ob echte oder Pseudosäure vorliegt, unsicher. Ist jedoch der  $\Delta$ -Wert des Natriumsalzes fast normal, die Hydrolyse also sehr gering (oder die alkalische Reaction vielleicht sogar einer

minimalen Verunreinigung durch Alkalicarbonat zuzuschreiben, wie bei manchen Diazotaten), so ist die Wasserstoffverbindung auch hier eine Pseudosäure. Beispiel: *p*-Bromphenylnitrosamin, Br . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . NH .

Br . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . N  
NO, und *p*-Bromantidiazotat, " . NaO . Bei höheren

$\Delta$ -Werthen ist die Untersuchung der Alkalusalze durch Ester-Katalyse erforderlich. Bleibt danach die quantitativ bestimmte Hydrolyse sehr weit hinter der des Phenolnatriums zurück (beträgt sie z. B. bei V<sub>22</sub> nur einige Zehntelprocente, so ist die Wasserstoffverbindung ebenfalls eine Pseudosäure. Je mehr aber einerseits die Affinitätskonstante der schwach sauren Wasserstoffverbindung und andererseits die Hydrolyse der zugehörigen Alkalusalze wächst, um so mehr wächst natürlich auch die Unsicherheit, ausschliesslich aus diesen beiden Daten auf das Vorhandensein von Pseudosäuren zu schliessen, und es müssen die in meiner ersten Abhandlung angeführten, theilweise chemischen Methoden und specifischen Eigenthümlichkeiten (z. B. Bildung farbiger Salze aus farblosen Wasserstoffverbindungen) zur Entscheidung herangezogen werden. Man gelangt damit allmählich zu der letzten Kategorie:

III. Wasserstoffverbindung eine ausgesprochene Säure mit gut bestimmbarer Affinitätskonstante. Alkalusalze nicht merklich hydrolysiert. Da hiermit der elektrische Widerspruch zwischen Wasserstoff- und Alkali-Verbindung verschwindet, so hat die Wasserstoffverbindung insonderem Zustande dieselbe Constitution, wie die Alkaliverbindung. Jedoch kann bisweilen die undissozierte Wasserstoffverbindung andere Constitution besitzen, als die aus ihr hervorgehenden Ionen bezw. Salze: alsdann liegt Ionisationsisomerie vor, bezüglich deren Nachweis wieder auf die früheren Entwickelungen verwiesen sei. Beispiele: Echtes undissoziertes Nitroform, HC(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, und Isonitroform-Ionen und Salze: C<(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>>NOO . H und C<(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>>NOOMe; undissozierte »Pseudo«-Violursäure und farbige, echte, undissozierte Violursäure-Ionen und echte Violurate. Hierher gehören auch die Chinonoxime und offenen Oximidoketone, die in der übernächsten Arbeit behandelt werden sollen.

Für die Ausführung des experimentellen Theiles dieser Arbeit statte ich Hrn. Dr. O. Graul meinen besten Dank ab.