

ist, sondern in langen Nadeln krystallisiert und bei 34° schmilzt. Es scheint, dass die sehr hartnäckig anhaftenden, letzten Reste von Chloroform und Feuchtigkeit die Krystallisation bisher verhindert haben. Das Pilocarpin war von Merck bezogen. Durch Impfung mit krystallisiertem Material kann man den dicken Syrup allmählich vollständig zum Erstarren bringen.

Berlin, Weihnachten 1901.

36. A. Hantzsch und Ad. Barth: Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätsconstante und der Hydrolyse ihrer Salze.

(Eingeg. am 23. Dec. 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Allgemeiner Theil.

Die Beziehungen zwischen der Affinitätsconstante schwacher Säuren und der Hydrolyse ihrer Alkalosalze werden bekanntlich durch die von van Laar¹⁾ auf Grund der Arrhenius'schen Arbeit²⁾ »Ueber Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten« entwickelte Gleichung zum Ausdruck gebracht:

$$\frac{x^2}{(1-x)v} = \frac{\alpha^2}{k} \quad \dots \dots \dots \quad (I)$$

In dieser Gleichung ist x der hydrolysierte Anteil des Natriumsalzes, v die Verdünnung in Litern, α der Dissociationsgrad des Wassers nach van't Hoff³⁾ und k die Affinitätsconstante.

Ist der Grad der Hydrolyse x kleiner als 0.0010, so darf für $1-x$ = 0.9990 in obige Gleichung der Werth 1 eingesetzt werden, weil die Affinitätsconstante nur auf zwei Stellen genau bestimmt werden kann.

Aus der Gleichung I ergiebt sich, je nachdem man sie entweder nach k oder nach x auflöst:

$$k = \frac{\alpha^2(1-x).v}{x^2} \text{ bzw. } = \frac{\alpha^2 v}{x^2} \quad \dots \dots \dots \quad (II)$$

$$x = \sqrt{\frac{\alpha^2 v}{k}} \quad \dots \dots \dots \quad (III)$$

Die Richtigkeit obiger Gleichungen ist neuerdings von Walker⁴⁾ auch für sehr schwache Säuren experimentell bewiesen worden, welcher unter Anwendung möglichst reinen Wassers die bis dahin noch nicht, bzw. noch nicht genau bestimmten Affinitätsconstanten ver-

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 12, 742. ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 5, 1.

³⁾ Vergl. van't Hoff, Vorlesungen 1, 127 [1898].

⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. 32, 137.

schiedener schwacher bis sehr schwacher Säuren exact bestimmt und hieraus die Hydrolyse der betreffenden Alkalosalze in wässriger Lösung berechnet hat. Die so berechneten Grade der Hydrolyse stimmten mit den von Shields¹⁾ schon früher durch die Verseifung von Aethylacetat gefundenen Werthen sehr befriedigend überein.

Diese auf Grund der Dissociationstheorie aufgestellte und experimentell bestätigte Gleichung verliert aber für gewisse Fälle scheinbar ihre Gültigkeit, wie schon die von dem Einen²⁾ von uns als »abnorme Neutralisationsphänomene« bezeichneten Erscheinungen darthun.

Wenn z. B. ein Salz wie Phenylnitromethannatrium neutral reagirt, also nicht merklich hydrolysirt ist, andererseits aber das freie Phenylnitromethan ebenfalls neutral reagirt, also überhaupt nicht eine wirkliche Säure ist, so liegt der elektrochemische Widerspruch klar zu Tage: dass nämlich einem neutral reagirenden Alkalosalze, das von einer echten Säure mit saurer Reaction und bestimmbarer Affinitätskonstante abzuleiten sein sollte, tatsächlich eine völlig indifferente Wasserstoffverbindung zugehört. Dieser Widerspruch ist bekanntlich hier durch den Nachweis gelöst worden, dass solchen Salzen constitutiv analoge Wasserstoffverbindungen, die sogenannten Isonitrokörper, zugehören, die zu Folge ihrer Indicatorreaction und Leitfähigkeit echte Säuren sind. Wenn nun aber diese Isonitrokörper so labil sind, dass sie sich nicht isoliren, ja bisweilen nicht einmal vorübergehend nachweisen lassen, sondern fast spontan in die echten, neutralen, indifferennten Nitrokörper, die Pseudosäure, übergehen, dann bleibt der obige elektrochemische Widerspruch zwischen Wasserstoffverbindung und Alkalosalz bestehen: das Salz ist neutral; die Wasserstoffverbindung ist ebenfalls neutral; das System (Natriumsalz + HCl) ist also im stationären Endzustande (NaCl + Pseudosäure) wieder neutral und nicht sauer.

Hieraus ist bereits früher³⁾ geschlossen worden:

Wenn einer nicht oder kaum leitenden Wasserstoffverbindung ein nicht oder kaum hydrolysirtes Alkalosalz zugehört, so hat dieses Alkalosalz eine andere Constitution als die ursprüngliche Wasserstoffverbindung; oder mit anderen Worten: Abnorme Neutralisationsphänomene charakterisiren eine Wasserstoffverbindung als Pseudosäure.

Dieser einfachste Fall ist jedoch der seltenste; denn es giebt zahlreiche Wasserstoffverbindungen, die einerseits in wässriger Lösung schwach sauer reagiren und etwas leiten, also zu gewissem Betrage als echte Säuren ionisirt sind, und die andererseits Alkalosalze von alkalischer Reaction, also mit einem gewissen Grade der Hydrolyse

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 12, 167.

²⁾ Diese Berichte 32, 3089 [1899].

³⁾ Diese Berichte 32, 575 [1899].

bilden. In diesen viel zahlreicherer Fällen sind natürlich »abnorme Neutralisationsphänomene« und damit die directe Beantwortung der Frage, ob Pseudosäuren vorliegen, ausgeschlossen.

Aber auch dann ist es, wie gezeigt wurde, vielfach möglich, durch Bestimmung der Affinitätskonstante einerseits und der Hydrolyse der zugehörigen Alkalosalze andererseits zu entscheiden, ob die betreffende Wasserstoffverbindung und die zugehörige Metallverbindung von gleicher oder von verschiedener Constitution sind. Denn ebenso wie Walker gezeigt hat, dass die Arrhenius'sche bzw. van Laar'sche Gleichung für echte, auch sehr schwache Säuren gilt, so haben wir umgekehrt für gewisse andere Stoffe ihre Ungültigkeit erweisen können. Dieser scheinbare Widerspruch ist natürlich nur durch die Annahme zu lösen:

Diejenigen Wasserstoffverbindungen, für welche die Gleichung I bzw. die Gleichungen II und III zu den Ungleichungen:

$$\frac{x^2}{(1-x)v} < \frac{a^2}{k} (\text{I}'); k < \frac{a^2 v}{x^2} (\text{II}'); x < \sqrt{\frac{a^2 v}{k}} (\text{III}')$$

werden, welche also »abnorme« Beziehungen zwischen der Affinitätskonstante und der Hydrolyse ihrer Salze aufweisen, sind Pseudosäuren.

Bei der Bestimmung der Affinitätsconstanten und der Hydrolysen handelt es sich in unseren Fällen meist um sehr kleine und deshalb ungenaue Werthe. In welchem Sinne und bis zu welchem Grade derartige Fehlerquellen auf die obigen, für Pseudosäuren nachzuweisenden Ungleichungen einwirken, ergibt sich aus Folgendem:

Die Bestimmung der Affinitätsconstanten wird bekanntlich mit abnehmender Stärke und auch mit abnehmender Wasserlöslichkeit der Verbindungen immer unsicherer. Diese Fehlerquellen lassen jedoch, was sich theoretisch voraussagen lässt und auch praktisch [z. B. bei älteren Bestimmungen der Stärke von Phenolen und Oximen¹⁾, von Ureiden²⁾ und von Nitrophenolen³⁾] bestätigt hat, die Affinitätsconstanten nie zu klein, sondern stets zu gross erscheinen. Die daraus berechneten Hydrolysen der Natriumsalze erscheinen also noch kleiner als sie in Wirklichkeit sind. Diese Fehlerquellen wirken aber gerade zu Ungunsten der nachzuweisenden Ungleichung — sodass man um so mehr sagen kann, dass in derartigen Fällen der thatsächlich bestehende Widerspruch zwischen der Grösse der Affinitätskonstante und der

¹⁾ Bader, Zeitschr. für phys. Chem. 6, 289 und Hantzsch, diese Berichte 32, 3066 [1899].

²⁾ Träbsbach, Zeitschr. für phys. Chem. 16, 708.

³⁾ Ostwald, Journ. für prakt. Chem. 52, 353.

Hydrolyse der Alkalosalze noch grösser sein wird, als die aus den Beobachtungen berechnete Abweichung.

Auch die exacte Bestimmung der Hydrolyse der Natriumsalze nach der Verseifungsmethode ist manchmal erschwert: wenn nämlich die betreffende Wasserstoffverbindung sehr wenig löslich ist, fällt sie bei fortschreitender Verseifung aus, stört dadurch natürlich das Gleichgewicht und verhindert so eine exacte Bestimmung der hydrolytischen Spaltung.

In diesen Fällen kann die Hydrolyse nach der von R. C. Farmer kürzlich aufgefundenen Vertheilungsmethode¹⁾ bestimmt werden, wie dies der Autor für das Oxyazobenzolnatrium gezeigt hat.

Ferner können sehr geringe Grade der hydrolytischen Spaltung bekanntlich durch die Methode der Esterkatalyse nicht mehr bestimmt werden. Letztere erreicht bei Salzen vom Verhalten des Natrium-acetats mit einer Hydrolyse von 0.015 pCt. bei v_{32} und 25° ihre ungefähre Grenze. Diese Grenze liegt bei intensiv farbigen Salzlösungen in Folge der Titrationsschwierigkeiten bei einem noch etwas höheren Grade der Hydrolyse. Man kann aber auch in solchen Fällen natürlich den sicheren Schluss ziehen: einem Salze von neutraler oder fast neutraler Reaction, also von nicht mehr deutlich nachweisbarer Hydrolyse, muss eine echte Säure mindestens von der Grössenordnung der Essigsäure entsprechen; wenn die reelle Wasserstoffverbindung dagegen eine viel kleinere Affinitätskonstante als die Essigsäure ($K = 180\,000 \times 10^{-10}$) besitzt²⁾, so ist dieselbe nicht die zugehörige echte Säure, sondern eine constitutiv veränderte Pseudosäure.

Umgekehrt kann man auch, wenn die Affinitätskonstante unbestimbar klein ist, Folgendes schliessen: Da Phenol mit der sehr kleinen Affinitätskonstante $k = 1.3 \times 10^{-10}$ bei ziemlicher Verdünnung noch deutlich sauer auf empfindliches Lakmus reagirt, so müssen Wasserstoffverbindungen, die bei gleichen Bedingungen neutral oder noch weniger deutlich sauer reagiren, also noch weniger Wasserstoffionen abspalten, sicher noch kleinere Affinitätskonstanten als Phenol besitzen; sie müssen also Natriumsalze erzeugen, die noch stärker als Phenolnatrium (Hydrolyse = 5.4 pCt. bei v_{32} und 25°) hydrolysirt sind. Wenn also die Hydrolyse dieser Natriumsalze aus neutral reagirenden Wasserstoffverbindungen viel geringer ist, als die des Phenolnatriums, so sind diese Wasserstoffverbindungen ebenfalls sicher Pseudosäuren.

Wasserstoffverbindungen von saurer Reaction, für welche die obige Ungleichung nachgewiesen ist, sind also Pseudosäuren mit einer

¹⁾ Chem. Soc. 1901, 863.

²⁾ Wegen der Kleinheit der meisten hier vorkommenden Affinitätskonstanten sollen dieselben stets mit 10^{-10} multiplizirt und so verglichen werden.

geringen Tendenz zur »Ionisationsisomerie«, die sich also in wässriger Lösung, entsprechend ihrem (sehr geringen) Dissociationsgrade, zu einem gewissen (sehr geringen) Betrage zu den Ionen der echten Säure isomerisiren. Dass dieser dissocierte Anteil dem Typus der echten Säuren zugehört, ist unzweifelhaft; ob dagegen der undissozierte Anteil aus undissoziierter Pseudosäure oder undissoziierter echter Säure oder aus einem Gleichgewichte beider besteht, bleibt hiernach noch offen. Diese Frage wird später behandelt werden.

Als Versuchsobjecte für den Nachweis von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen den Affinitätsconstanten und der Hydrolyse der Salze sind nachstehend fast nur Oxime (Oximidoketone und Aethylnitrolsäure) behandelt; die Methode hat jedoch bereits, wie voreilig bemerkt sei, auch noch verschiedene andere Körperklassen von grösserer Wichtigkeit als Pseudosäuren erkennen lassen.

Experimenteller Theil.

Der Bestimmung der Hydrolyse durch die Methylacetatmethode ist nichts wesentlich Neues hinzuzufügen. Die Bestimmung der Affinitätsconstanten hingegen ist, da es sich gerade bei Pseudosäuren meist um sehr schwache Elektrolyte, häufig auch um sehr schwer lösliche Stoffe handelt, nur unter subtilen Bedingungen ausführbar. Sie erfordert vor allem ein sehr reines Wasser, das nach Walker höchstens eine Leitfähigkeit von 0.7×10^{-6} besitzen darf und vor der Berührung mit Luft namentlich beim Lösen der zu untersuchenden Stoffe möglichst zu schützen ist, da sonst die Leitfähigkeit durch Absorption von Kohlensäure rapid steigt.

J. Walker¹⁾ hat das hierfür erforderliche reine Wasser in einem besonders construirten Apparate durch successive Destillation mit alkalischen Permanganat, mit Phosphorsäure und nachfolgende Destillation ohne Zusatz irgend welcher Agentien erhalten. Auch wir benutzten anfangs dieses Verfahren, fanden jedoch später, dass ein Wasser von der verlangten Beschaffenheit viel einfacher auf folgende Weise zu erhalten ist:

Wasser, das aus einer gewöhnlichen Destillirblase destillirt, jedoch dem Einflusse der Laboratoriumsluft noch nicht ausgesetzt sein darf, wird in einer kupfernen Destillirblase von 45—50 L mit Zinnkühler, die beide nur zur Bereitung von »Leitfähigkeitswasser« dienen, nochmals destillirt. Der Zinnkühler endigt zweckmässig in einer siphonartig gebogenen, engen Röhre, damit man bequem während der Destillation Proben in ein Leitfähigkeitsgefäß fliessen lassen kann. Man bestimmt nun von Zeit zu Zeit die Leitfähigkeit des übergehenden

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 141.

Wassers und trägt die dabei gefundenen Werthe als Ordinaten, die überdestillirten Volumina als Abscissen in ein Coordinatensystem ein; die so erhaltenen Punkte bilden eine Curve, die, wenn ungefähr die Hälfte des Wassers überdestillirt ist, einem Minimum der Leitfähigkeit zustrebt, dann aber wieder allmählich steigt.

Sobald das Wasser die erforderliche geringe Leitfähigkeit (höchstens 0.7×10^{-6}) zeigt, wird es direct in einer der üblichen Vorrathsflaschen unter Luftabschluss aufgefangen.

Hiernach liessen sich aus etwa 45 L, je nach der Güte des ursprünglichen Wassers, 1—8 L Wasser von einer Leitfähigkeit von 0.6×10^{-6} erhalten, das also sogar noch etwas reiner war als das Walker'sche Wasser.

Beim Aufbewahren nahm seine Leitfähigkeit selbst in schon lange im Gebrauch befindlichen Gefässen und beim sorgfältigsten Ausschluss der Atmosphäre stetig zu; meist war es schon nach einigen Tagen unbrauchbar geworden. Es muss daher möglichst rasch nach seiner Herstellung verwendet werden.

Die Leitfähigkeit dieses Wassers nimmt natürlich ebenfalls durch die beim Lösen schwer löslicher Stoffe erforderlichen zeitraubenden Manipulationen, namentlich durch Absorption von Kohlensäure, zu. Dieser Uebelstand wurde durch Ausschluss der atmosphärischen Kohlensäure und zugleich durch raschere Lösung der Substanz auf folgende Weise fast gänzlich beseitigt: Thiophenfreies, über Kalk destillirtes Toluol — noch besser ein aus Benzoësäure hergestelltes Benzol — wurde auf das Leitfähigkeitswasser aufgeschichtet und mit den Elektroden durchgerührt. Die specifische Leitfähigkeit des Wassers wurde dadurch minimal, höchstens um 0.04×10^{-6} — bei Anwendung des obigen Benzols noch weniger — erhöht, was in Abzug gebracht wurde; dafür schützt aber die Toluol- oder Benzol-Schicht das Wasser vor dem Einflusse der Luft so vollkommen, dass seine Leitfähigkeit mehrere Tage fast constant blieb, während sie sich ohnedem schon nach wenigen Stunden im Leitfähigkeitsgefäß verdreifacht hatte. Ferner dient das Toluol bezw. Benzol zur Beschleunigung der Lösung der in Wasser schwer löslichen Substanzen, vorausgesetzt, dass dieselben in Toluol leichter löslich sind. Der betreffende Körper wird in abgewogener Menge in das Leitfähigkeitsgefäß gebracht und mit seiner bei etwas über 25° gesättigten Lösung in reinem Toluol oder Benzol überschichtet. Darauf lässt man das Leitfähigkeitswasser aus einer direct aus der Vorrathsflasche gefüllten Pipette unter die Toluolschicht einfließen, taucht die mit Leitfähigkeitswasser abgespülten Elektroden ein, erwärmt unter vorsichtigem Rühren so lange, bis die ungelöste Substanz verschwunden ist, und nimmt dann sofort die Messung bei 25° unter der schützender Toluolschicht vor. Von den so erhaltenen μ -Werthen wurde die Leitfähig-

keit des in der beschriebenen Weise mit Toluol behandelten Wassers für die betreffende Verdünnung abgezogen, da bekanntlich die minimale Leitfähigkeit des Wassers fast ausschliesslich durch Kohlensäure veranlasst wird.

Um die oben beschriebene Methode auf ihre Anwendbarkeit, namentlich auch bei grösseren Verdünnungen, zu prüfen, haben wir die Leitfähigkeit von Borsäure, deren Affinitätskonstante bereits von Walker bestimmt worden ist, bei $v = 512$ und $v = 1024$ in der angegebenen Weise bestimmt. Beide Verdünnungen wurden besonders hergestellt.

Leitfähigkeit der Borsäure; $t = 25^\circ$; $\mu_\infty = 360$.

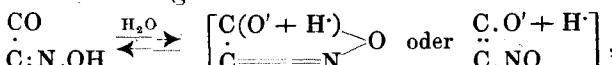
v	μ	100 m	k
512	0.38	0.11	24×10^{-10}
1024	0.52	0.15	22×10^{-10}

$$\text{Mittel } k = 23 \times 10^{-10}$$

Diese Affinitätskonstante stimmt, besonders in Anbetracht der grossen Verdünnung, befriedigend mit der von Walker zu 17×10^{-10} bestimmten überein. Die Versuche geben also selbst bis zu $1/1000$ -Normallösungen noch ein brauchbares Resultat.

Nach diesen Bestimmungen sind alle Oximidoketone mit der Gruppe .C(:N.OH).CO. als Pseudosäuren erwiesen worden, während dies bisher nur für einige Repräsentanten, z. B. für die Violursäure, nach anderen Methoden gezeigt worden war, und die Mehrzahl derselben nur aus Analogiegründen (namentlich wegen der Bildung farbiger Alkalosalze und farbiger Ionen aus farblosen Wasserstoffverbindungen) als solche angesprochen werden konnten. Ferner charakterisiert sich äusserst scharf die Aethylnitrosoäure als Pseudosäure.

Für die aus festen Oximidoketonen und Chinonoximen mit der Gruppe .CO.C(:N.OH). gebildeten Ionen und Salze sind verschiedene Strukturformeln möglich. Unter der willkürlichen, wenn auch vorläufig wahrscheinlichsten, Annahme der folgenden Formeln lässt sich die mit Isomerisation verbundene Ionisation (und Salzbildung), sowie der Zustand in wässriger Lösung für derartige partiell isomerisierte Pseudosäuren etwa folgendermaassen darstellen:



wobei die zuletzt stehende Nitrosoformel vielleicht für die aus Chinonoximen erzeugten »Nitrosophenol«-Ionen vorzuziehen ist.

Aethyl Nitrosoäure, $\text{CH}_3.\text{C}(:\text{N.OH}).\text{NO}_2$.

Diese im festen Zustande und in wässriger Lösung farblose Wasserstoffverbindung ist bekanntlich schon deshalb von Hantzsch von jeher als Pseudosäure angesprochen worden, weil sie intensiv rothe Ionen und eben solche feste Salze liefert — da beim blossem

Zusatz von Wasserstoff durch ein Alkalimetall ohne constitutive Aenderung eine farblose Säure nie farbige Salze bildet. Diese Ansicht ist auch bereits dadurch bewiesen worden, dass die Affinitätsconstante der Aethylnitrolsäure sehr klein ist, und dass trotzdem ihre Salze neutral reagiren und kaum merklich hydrolysirt sind.

Hier braucht also nur ziffernmässig gezeigt zu werden, dass für Aethylnitrolsäure die obigen Gleichungen, welche zwischen der Affinitätsconstante der Wasserstoffverbindung und der Hydrolyse der Alkaliverbindungen für echte Säuren nachweislich bestehen, keine Gültigkeit haben.

Die Affinitätsconstante der Aethylnitrolsäure wurde von Hantzsch und Graul aus dem Werthe μ_{32} bei $0^\circ = 0.14$ zu $k = 140 \times 10^{-10}$ gefunden; dieser Werth musste aber sicher noch zu hoch sein, da die Bestimmungen nicht mit sorgfältigst gereinigtem Wasser ausgeführt wurden; in der That ergab eine Wiederholung der Bestimmung mit diesem Wasser durch Hrn. W. Praetorius die noch kleinere Leitfähigkeit $\mu_{32} = 0.10$ als Mittelwerth aus verschiedenen Versuchen, woraus sich berechnet $k = 64 \times 10^{-10}$.

Eine Säure von der Affinitätsconstante $k = 64 \times 10^{-10}$ müsste, wie aus Gleichung III berechnet wird, ein Natriumsalz von der Hydrolyse $x = 0.77$ pCt. bei v_{32} und 25° bilden. Nun lässt sich die Hydrolyse des rothen, sogenannten erythronitrolsauren Natriums allerdings nicht exact bestimmen, aber nur deshalb, weil die Hydrolyse unbestimmbar klein ist. Dies ergiebt sich mit Sicherheit schon daraus, dass alle einigermaassen hydrolysirten Salze deutlich alkalisch reagiren, und dass speciell Dichlorphenolnatrium, dessen von Hantzsch und Farmer¹⁾ bestimmte Hydrolyse von 0.52 pCt. bei v_{32} der für das echte Salz $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:N.ONa})\cdot\text{NO}_2$ berechneten besonders nahe kommt, äusserst stark alkalisch reagirt, während das reelle rothe Natriumsalz aus Aethylnitrolsäure selbst das empfindlichste Lakmus, das durch reinstes Natriumacetat noch deutlich geblätzt wird, nur eine Spur bläulich färbt. Das Natriumsalz aus Aethylnitrolsäure ist also sicher weniger stark hydrolysirt als Natriumacetat mit einer Hydrolyse von 0.015 pCt. bei v_{32} und 25° ²⁾.

Die umgekehrte Betrachtung führt noch deutlicher zu dem gleichen Widerspruch.

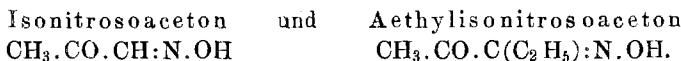
Aus der sehr geringen Hydrolyse des Natriumsalzes folgt, dass die diesem Salze zugehörige echte Säure mindestens so stark wie

¹⁾ Diese Berichte 32, 3083 [1899].

²⁾ Die quantitative Bestimmung der Hydrolyse durch Verseifung von Methylacetat liess sich wegen der Zersetzung des Salzes nicht ausführen, hätte aber schon wegen der Neutralität des Systems ein negatives Ergebniss liefern müssen.

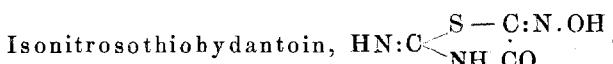
Essigsäure sein müsste ($k = 180\,000 \times 10^{-10}$). Die beobachtete Affinitätskonstante der reellen Aethylnitrosoäure ($k = 64 \times 10^{-10}$) ist aber fast dreitausend Mal so klein.

Aethylnitrosoäure ist also wirkliches Nitroaldoxim, $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NO}_2)\text{N}.\text{OH}$; als Pseudosäure bildet es Salze von anderer, noch nicht genau bestimmter Constitution.



Diese beiden Oxime lösen sich in Wasser zu völlig neutralen Flüssigkeiten; die Hydrolyse des gelben Natriumsalzes aus Isonitrosoaceton ist von Hantzsch und Farmer¹⁾ zu 1.19 pCt., die des gleichfarbigen Salzes aus Aethylisonitrosoaceton zu 3.50 pCt. bei v_{32} und 25° nach der Verseifungsmethode bestimmt worden. Daraus folgt: Obgleich die obigen Oxime als neutrale Substanzen so schlechte Säuren sind, dass ihre Affinitätskonstanten nicht mehr durch Leitfähigkeit bestimmt werden können, so müssen sie doch sicher noch geringer sein, als die des Phenols ($k = 1.3 \times 10^{-10}$), da Letzteres in gleichconcentrirter, wässriger Lösung noch deutlich sauer reagirt. Darnach müssten die Hydrolysen der Natriumsalze aus beiden Oximen sicher noch grösser sein als die des Natriumphenolats (5.3 pCt. bei v_{32} und 25°), während sie tatsächlich weit geringer sind.

Ebenso berechnen sich aus den Hydrolysen der Alkalosalze nach obiger Gleichung für Isonitrosoaceton $k = 27 \times 10^{-10}$ und für Aethylisonitrosoaceton $k = 3.1 \times 10^{-10}$, also Werthe, die immer noch erheblich grösser sind als die des Phenols — somit stärkeren Säuren entsprechen als die reellen Wasserstoffverbindungen es sind. Auch diese beiden Verbindungen sind also in wässriger Lösung echte Oxime; ihre Alkalosalze leiten sich von stärkeren (farbigen) Säuren ab.



kann einfacher und in besserer Ausbeute als nach Maly²⁾ durch Einleiten von salpetriger Säure in Thiohydantoïnlösung auf folgende Weise gewonnen werden: Thiohydantoïn wird in der eben ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Nach wenigen Stunden haben sich ca. 60 pCt. des Thiohydantoins als blassgelbes Isonitrosoderivat abgeschieden.

Für Leitfähigkeitsbestimmungen wurde das Präparat wiederholt mit Wasser ausgekocht und schliesslich aus Wasser umkristallisiert. Das so erhaltene Isonitrosathydantoin reagierte auf Lakmus schwach

¹⁾ Diese Berichte 32, 3101 [1899].

²⁾ Diese Berichte 12, 694 [1879].

sauer. Auf Leitfähigkeit konnten wegen der Schwerlöslichkeit im Wasser nur Lösungen von $v = 512$ an untersucht werden.

Leitfähigkeit bei 25° ; $\mu_\infty = 358$.

	μ	100 m	k
512	1.80	0.50	510×10^{-10}
1024	2.75	0.75	600×10^{-10}
Mittel			550×10^{-10}

Als Säure ist also Isonitrosothiohydantoïn mehr als dreihundert Mal so schwach als Essigsäure ($k = 180\,000 \times 10^{-10}$). Dem entsprechend sollte das Natriumsalz weit stärker hydrolysiert sein als Natriumacetat; aus der Affinitätskonstante berechnet sich die Hydrolyse des Natriumsalzes bei 25° und v_{32} zu 0.26 pCt. Derartige Salze geben ihre Hydrolyse bei jeder Prüfung (Indicatorreaction, Leitfähigkeit, Katalyse von Estern) leicht zu erkennen.

Das reelle Natriumsalz erweist sich jedoch als ein Neutralsalz. Die für Leitfähigkeitszwecke aus berechneten Mengen der Säure und titrirter Natronlauge hergestellte blutrothe Salzlösung von der Verdünnung $v = 32$ zeigt, auf empfindliches Lakmus gebracht, nach dem vorsichtigen Abspritzen nicht die geringste alkalische Reaction. Seine Leitfähigkeit ergibt Zahlen, die ebenfalls für ein nicht nachweisbar hydrolytisch gespaltenes Salz sprechen.

Leitfähigkeit des Natriumsalzes bei 25° .

v	32	64	128	256	512	1024	A
μ_1	77.7	82.5	85.1	85.8	86.3	86.6	8.9
μ_2	77.7	—	—	—	—	86.8	9.1

Mittel A = 9.0

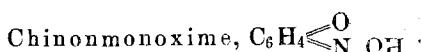
Endlich beschleunigt auch das Salz die Katalyse des Methylacetats kaum merklich; es gleicht hierin dem Natriumacetat.

Isonitrosothiohydantoïn ist also ebenfalls sicher eine Pseudosäure; die von ihr ableitbaren Alkalosalze dürften vielleicht der Formel



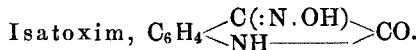
entsprechen.

Die Umlagerung bei der Salzbildung ist hier, ähnlich wie bei der Violursäure, durch den intensiven Farbenumschlag von Gelblich in Roth direct wahrzunehmen.



Auch für das Parachinonoxim und das Orthotoluchinonoxim mit nahezu gleichen Affinitätskonstanten $k = 3300 \times 10^{-10}$ und

$k = 3500 \times 10^{-10}$, können die obigen Ungleichungen und damit der constitutive Unterschied zwischen den in freiem Zustande vorliegenden echten Oximen und den bei der Ionisation und Salzbildung daraus hervorgehenden, stärker sauren Isomeren nachgewiesen werden, die vorläufig auf den Typus der Nitrosophenole bezogen werden mögen. Die Natriumsalze aus den beiden Oximen sind, wie ebenfalls von A. Hantzsch und R. C. Farmer in der oben citirten Arbeit festgestellt wurde, nicht merklich, jedenfalls aber nicht stärker hydrolytisch gespalten, als Natriumacetat; die zugehörigen echten Säuren würden also mindestens von der Stärke der Essigsäure sein, während die reellen Wasserstoffverbindungen etwa fünfzig Mal schwächer sind. Umgekehrt würde einer Säure mit einer Constante $K = 0.000033$ ein Salz mit einer Hydrolyse von 0.11 pCt. bei $v = 32$ und $t = 25^\circ$ entsprechen, die sehr deutlich nachzuweisen sein müsste.



Isatoxim vom Schmp. 202° wurde für Leitfähigkeitszwecke zunächst wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann noch ungefähr zehn Mal aus Wasser umkristallisiert. Die wässrige Lösung reagiert alsdann fast neutral. Die nach der oben beschriebenen Methode unter Toluol hergestellte wässrige Lösung ergab:

Leitfähigkeit: $t = 25^\circ$.

v	μ	100 m	k
480	0.11	0.031	2.0×10^{-10}
960	0.15	0.042	1.9×10^{-10}
$\mu_\infty = 351$			

Aus dieser Constante, die der des Phenols $K = 1.3 \times 10^{-10}$ sehr nahe steht, berechnet sich eine Hydrolyse von 5.3 pCt., bei 25° und v_{32} , die der des Phenolnatriums fast gleichkommt.

Sogen. Isatoximnatrium, durch Schütteln der berechneten Menge Oxim mit titrirter Natronlauge erhalten, reagiert aber nur schwach alkalisch und ist zu Folge der quantitativen Bestimmung der Hydrolyse durch Verseifungsgeschwindigkeit nur mässig hydrolytisch gespalten. In nachstehender Tabelle werden bezeichnet mit: t = die Zeiten in Minuten; die Concentrationen in Esters ($C_1 - x$) und die des Salzes ($C_2 - x$) sind in Einheiten von 10^{-5} g-Mol. pro Liter ausgedrückt; const. bezeichnet eine willkürliche Constante, aus der die Shields'sche Constante K berechnet wird. Aus der Anfangsconcentration der freien Hydroxylionen A wird der Grad der Hydrolyse berechnet. Der Versuch musste nach ca. 7 Stunden unterbrochen werden, da dann Isatoxim auszufallen begann.

Isatinoximnatrium, $t = 25^\circ$; $v = 32$.

t	$C_2 - x$	$C_1 - x$	const.
0	3215	12 582	—
253	2468	11 835	—
378	2283	11 650	0.0153
388	2288	11 635	0.0163
416	2232	11 598	0.0171
			Mittel 0.0161

$$K = 3.8 \times 10^{-7}$$

$$A = 1.09 \times 10^{-4}$$

Grad der Hydrolyse = 0.37 pCt. bei v_{32} und 25° .

Das Isatoximnatrium ist also nur mässig hydrolytisch gespalten. Die ein solches hydrolytisch gespaltenes Natriumsalz erzeugende Säure würde die Constante $k = 280 \times 10^{-10}$ besitzen, also 140 Mal stärker sein als die reelle Wasserstoffverbindung; auch das Isatoxim ist also sicher eine Pseudosäure. Dass bei der zur Salzbildung führenden Umlagerung das Imidwasserstoffatom sich nicht betheiligt, geht daraus hervor, dass ganz dasselbe Verhalten gefunden wurde beim

Aethylisatoxim, $C_6H_4 < \begin{matrix} C(N.OH) \\ N(C_2H_5) \end{matrix} > CO$.

Dasselbe wurde analog wie Isatoxim aus Aethylisatin erhalten, welch' Letzteres uns von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in dankenswerther Weise zur Verfügung gestellt wurde. Aethylisatoxim reagirt nach mehrmaligem Umkristallisiren aus heissem Wasser absolut neutral gegen Lakmus. Bezüglich seiner Dissociationsconstanten gilt also dasselbe wie beim Isatoxim, sie ist höchstens von der Grössenordnung des Phenols.

Das Natriumsalz ergab bei der Verseifung mit Methylacetat fast denselben Grad der Hydrolyse wie das Isatoximnatrium.

Aethylisatoximnatrium, $v = 32$, $t = 25^\circ$.

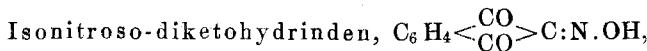
t	$C_2 - x$	$C_1 - x$	const.
0	3125	12 582	—
294	2423	11 889	—
325	2320	11 877	[0.0134]
393	2155	11 612	0.0165
440	2060	11 517	0.0190
459	1993	11 440	0.0184
			Mittel 0.0180

$$K = 4.297 \times 10^{-7}$$

$$A = 1.159 \times 10^{-4}$$

Grad der Hydrolyse = 0.37 pCt.

Das Aethylisatoxim ist also auf Grund der abnormen Beziehungen zwischen seiner Affinitätskonstante und der hydrolytischen Spaltung seines Natriumsalzes ebenfalls sicher eine Pseudosäure, wie das Isatoxim selbst.



ist zwar in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser aber so wenig löslich, dass bei 25° erst eine Lösung von v = 256 erhalten werden konnte. Sie reagirt deutlich sauer und besitzt eine gelbliche Farbe.

Leitfähigkeit bei 25°; $\mu_\infty = 354$.

v	μ	100 m	k
256	7.67	2.17	$18\ 800 \times 10^{-10}$
512	10.56	2.98	$17\ 800 \times 10^{-10}$
1024	14.44	4.08	$17\ 000 \times 10^{-10}$

In wässriger Lösung ist also eine Säure vorhanden, die zehn Mal so schwach wie Essigäure ist.

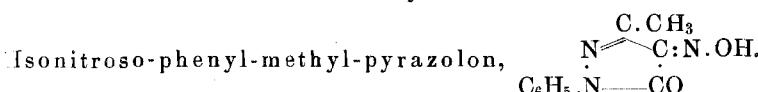
Das Natriumsalz reagirt völlig neutral und wirkt auf Methylacetat überhaupt nicht spaltend ein; auch die Leitfähigkeit der aus berechneten Mengen Natronlauge und Isonitrosodiketohydrinden erhaltenen rothen Lösung strebt als die eines Neutralsalzes bei steigender Verdünnung deutlich dem Grenzwert zu.

Leitfähigkeit des Natriumsalzes: 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	A
μ	67.8	72.5	73.2	75.7	79.3	80.4	12.6

Auch hier sind die Beziehungen zwischen Affinitätskonstante und Hydrolyse sicher abnorm. Denn während der neutralen Reaction zu Folge die Hydrolyse jedenfalls nicht grösser ist als die des Natriumacetats (0.015 pCt.), würde sich aus der 10 Mal kleineren Konstante des Isonitrosodiketohydrindens eine Hydrolyse von 0.05 pCt. für das Natriumsalz berechnen, die sich durch die alkalische Reaction der wässrigen Lösung und ihre verseifende Wirkung auf Methylacetat deutlich zu erkennen geben sollte.

Oximido-Pyrazolone.



Das nach Knorr¹⁾ dargestellte Oxim wurde durch mehrmaliges Umkristallisiren aus heissem Wasser für Leitfähigkeitsversuche gereinigt. Die wässrige Lösung reagirt deutlich sauer, trotzdem wegen der Schwerlöslichkeit keine Lösung von höherer Concentration als v = 256 hergestellt werden konnte. Die molekulare Leitfähigkeit des Wassers wurde abgezogen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 185.

Leitfähigkeit: $t = 25^\circ, \mu \infty = 351$.

v	μ	100 m	k
256	8.51	2.4	23500×10^{-10}
512	11.9	3.4	23200×10^{-10}
1024	17.3	4.9	24900×10^{-10}

Isonitrosophenylmethylpyrazolon ist also zwar eine deutliche Säure, aber doch etwa 8 mal so schwach wie Essigsäure.

Das Natriumsalz reagiert neutral, da sich das Pyrazolon unter Anwendung von Lakmus als Indicator auf den neutralen Punkt titriren lässt:

0.3320 g Säure verbrauchten 30.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ber. 30.8 ccm
 0.3103 » » » 29.0 » $\frac{1}{10}$ -n. NaOH » 28.6 »

Als Neutralsalz erscheint es auch durch die

Leitfähigkeit bei 25°

v	32	64	128	256	512	1024	\mathcal{A}
μ_1	61.4	62.5	66.1	68.6	70.4	71.8	10.4
μ_2	60.8	—	—	—	—	71.4	10.6

wonach der Werth $\mathcal{A}^{1024-32} = 10.5$ sogar noch geringer ist als der des Natriumacetats ($\mathcal{A}^{1024-32} = 11.3$).

Durch das Verhalten gegen Methylacetat erweist sich das Salz tatsächlich als noch weniger hydrolysirt als Natriumacetat. Eine Lösung von v_{32} zeigt selbst nach wochenlangem Stehen mit 1 Mol.-Gew. Methylacetat nicht die geringste Veränderung bezw. Trübung, die selbst bei sehr kleiner Hydrolyse wegen der Schwerlöslichkeit des Pyrazolons eintreten sollte. Das Salz wirkt also noch schwächer verseifend als das der Essigsäure.

Ferner: Während 10 ccm einer Natriumacetatlösung von v_{32} nach Zusatz von 0.9 ccm einer $\frac{1}{100}$ -n. Schwefelsäure blaues Lakmuspapier deutlich rötheten, bedurfte eine gleich concentrirte Lösung von 10 ccm des Pyrazolonnatriums nur 0.4 ccm Schwefelsäure, um denselben rothen Farbenton des Lakmus hervorzubringen; die Zahl der hydrolytisch erzeugten Hydroxylionen ist also auch hiernach beim Pyrazolonsalze noch geringer als bei Natriumacetat, während das achtmal schwächer als Essigsäure befundene Pyrazolon ein Natriumsalz liefern sollte, das bei v_{32} und 25° zu 0.04 pCt., also weit stärker hydrolytisch gespalten sein müsste, als Natriumacetat.



dessen Reindarstellung (die in einer anderen Arbeit später mitgetheilt werden soll) eine Modification des von Rothenburg'schen Verfahrens¹⁾ erheischte, verhält sich ganz analog wie das vorher besprochene Phenyl derivat.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 228 und 51, 43.

Leitfähigkeit: $t = 25^\circ$; $\mu \infty = 357$.

v	μ	100 m	k
128	6.12	1.7	23000×10^{-10}
256	5.31	2.4	22000×10^{-10}
512	11.3	3.2	21000×10^{-10}
1024	16.0	4.5	21000×10^{-10}

Trotzdem hiernach die Säure schwächer als Essigsäure ist, leitet sich das Natriumsalz von einer stärkeren Säure ab.

Das Natriumsalz reagiert neutral; das Pyrazolon lässt sich mit Natron auf den neutralen Punkt titriren (0.2406 g brauchten 37.9 (statt 37.8) ccm $1/20$ -n. NaOH); diese Lösung verhielt sich wie die eines Neutralsalzes:

Leitfähigkeit bei 25° :

v	32	64	128	256	512	1024
μ_1	70.5	71.1	75.6	78.5	80.3	81.1
μ_2	70.8	—	—	—	—	81.1

Auch auf Methylacetat wirkt es garnicht mehr verseifend.

Um 10 ccm der Salzlösung von v_{32} bleibend saure Reaction gegen Lakmus zu geben, bedurfte es nur 0.28 ccm $1/100$ -n. Schwefelsäure; eine entsprechende Lösung von Natriumacetat bedurfte 0.9 ccm, enthielt also mehr Hydroxylionen. Das Salz ist also schwächer hydrolysiert als Natriumacetat, dessen Hydrolyse 0.015 pCt. bei v_{32} und 25 pCt. beträgt. Aus der Affinitätskonstante des Isonitrosomethylpyrazolons berechnet sich dagegen nach obiger Gleichung die erheblich stärkere Hydrolyse von 0.04 pCt.

Oximidomethylpyrazolon ist also auch eine Pseudosäure.

Zum Schlusse sei zwecks besserer Uebersicht das in vorliegender Arbeit gegebene Zahlenmaterial zusammengestellt.

In Tabelle I sind die Affinitätskonstanten schwächer, constitutiv unveränderlicher Säuren und die aus den Constanten nach Walker berechneten Hydrolysen ihrer Natriumsalze aufgeführt.

Die in der Tabelle enthaltenen k-Werthe sind allerdings für 18° bestimmt worden, können jedoch, wie auch Walker anführt, wegen der geringen Änderung der Constanten mit der Temperatur unbedenklich auch für 25° gelten, wobei die Hydrolysen bestimmt wurden.

I. Echte Säuren.

Name	Wasserstoffverbindungen Affinitätskonstante $k < 10^{-10}$		Natriumsalze Hydrolyse x bei v_{32} und 25°	
	gefunden	ber. aus Hydrolyse	gefunden	ber. aus k
Essigsäure	180000	193000	0.0149 pCt.	0.0146 pCt.
Kohlensäure	3040	3010	0.113 »	0.112 »
Schwefelwasserstoff .	570	—	—	0.26 »
Borsäure	17	—	—	1.50 »
Blausäure	12	12.5	1.75 »	1.71 »
Phenol	1.3	1.3	5.32 »	5.29 »

Wie man sieht, stimmen die berechneten und die gefundenen Werthe der Hydrolysen und der Affinitätsconstanten sehr gut überein. Für Schwefelwasserstoff und Borsäure ist die Hydrolyse der Natriumsalze nicht genau bestimmt; trotzdem sind die betreffenden Zahlen eingefügt worden, weil sich schon aus den vorhandenen Schätzungen eine hinreichende Uebereinstimmung herleiten lässt.

Die Tabellen IIa und IIb zeigen die Ungültigkeit dieser Beziehungen für Pseudosäuren. Tabelle IIa zeigt die Nichtübereinstimmung der aus den Affinitätsconstanten der (Pseudo-)Säuren berechneten Hydrolysen ihrer Natriumsalze mit den direct bestimmten Hydrolysen; Tabelle IIb zeigt umgekehrt, dass die aus der Hydrolyse der Salze berechneten Affinitätsconstanten der (Pseudo-)Säuren nicht mit den reellen Affinitätsconstanten zusammenfallen, sondern dass Erstere viel grösser sind als Letztere.

IIa. Pseudosäuren.

Name	Wasserstoffverbindungen. Affinitätskonstante $k \times 10^{-10}$ gefunden	Natriumsalze. Hydrolyse x bei v_{32} und 25°	
		aus k berechnet	gefunden
sonitrosomethylphenylpyrazolon	24000	0.04 pCt.	kleiner als 0.015 pCt.
sonitrosomethylpyrazolon	22000	0.04 »	» » 0.015 »
sonitrosodiketohydrinden	18000	0.05 »	» » 0.015 »
-Toluchinonoxim	3500	0.11 »	» » 0.015 »
-Chinonoxim	3300	0.12 »	» » 0.015 »
sonitrosothiohydantoïn	550	0.26 »	» » 0.015 »
methylnitrolsäure	140	0.52 »	» » 0.015 »
satoxim	3.8	4.61 »	0.37 pCt.
methylisatoxim	kleiner als 1.3	grösser als 5.4 pCt.	0.37 »
sonitrosoaceton	» » 1.3	» » 5.4 »	1.19 »

II b.

Name	Natriumsalze. Hydrolyse x bei v_{32} gefunden	Wasserstoffverbindungen Affinitätskonstante $k \times 10^{-10}$	
		aus x berechnet	gefunden
sonitrosomethylphenylpyrazolon	kleiner als 0.015 pCt.	grösser als 180000	24000
sonitrosomethylpyrazolon	» » 0.015 »	» » 180000	22000
sonitrosodiketohydrinden	» » 0.015 »	» » 180000	18000
-Toluchinonoxim	» » 0.015 »	» » 180000	3500
-Chinonoxim	» » 0.015 »	» » 180000	3300
sonitrosothiohydantoïn	» » 0.015 »	» » 180000	550
methylnitrolsäure	» » 0.015 »	» » 180000	140
satoxim	0.37 pCt.	280.10	3.8
methylisatoxim	0.37 »	280.10	kleiner als 1.3
sonitrosoaceton	1.19 »	27.10	» » 1.3

Dass die Abweichungen zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen keine Proportionalität zeigen können, ist selbstverständlich, wenn man bedenkt, dass die Tendenz zur Ionisationsisomerie und damit der Umfang, in welchem eine Pseudosäure zu den Ionen der echten Säure dissociirt wird, von der Constitution der einzelnen Verbindungen in specifischer Weise beeinflusst wird.

37. A. Hantzsch und Fritz E. Dollfus: Charakteristik von Pseudosäuren durch die »Ammoniakreaction«.

(Eingeg. am 23. December 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bereits in der Abhandlung »Zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen¹⁾ ist die sogen. Ammoniakreaction zur Charakteristik gewisser Pseudosäuren kurz angeführt und ihr Princip an einigen Beispielen erläutert worden; dasselbe beruht auf folgenden Thatsachen:

Bezeichnet man (was für die meisten Fälle gültig ist) die echten Säuren als Hydroxylderivate mit der Formel $X'—OH$, die zugehörigen Pseudosäuren mit der Formel $X\overset{\cdots}{<} \overset{O}{H}$, so charakterisiren sich alle echten Säuren dadurch, dass sie direct additiv mit Ammoniak Ammonsalze bilden:



So verhalten sich nicht nur starke, sondern auch schwache Säuren, wie Blausäure, Methylnitramin, und sogar sehr schwache Säuren, wie die meisten Phenole und Oxime; so verhalten sich natürlich auch die ausgesprochen sauren Isonitrokörper, z. B. Phenylisonitromethan, $C_6H_5.CH:NO.OH$: sie werden durch trocknes Ammoniak auch in wasserfreien, nicht ionisirend wirkenden Lösungsmitteln sofort in Ammonsalze verwandelt.

Umgekehrt bleiben manche Pseudosäuren, z. B. echtes Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH_2.NO_2$, unter gleichen Bedingungen völlig intact. Die Ursache dieser Indifferenz liegt nicht in der Unbeständigkeit des Ammonsalzes, da dieses indirect (z. B. aus dem Isonitrokörper) zu erhalten ist, sondern darin, dass eine Pseudosäure nicht durch Addition, sondern nur indirect, also unter gleichzeitiger Atomverschiebung, Salze bilden kann.



¹⁾ Diese Berichte 32, 575 [1899].