

Das Resultat ist gemäss der Erwartung unzweideutig: Die freie Säure hat auf die Spaltungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze durch Alkohol ebensowenig Einfluss, wie auf die durch Wasser. Der Vorgang kann also auch in der ersten Phase keine Alkoholyse sein, ebenso wie die erste Phase der Phenolspaltung keine Hydrolyse ist.

Die Bamberger'sche Erklärung dieser Reaction ist also sicher nicht richtig. Natürlich ist damit meine Erklärung des Vorganges — mangels der nicht direct nachweisbaren Zwischenproducte — noch nicht sicher bewiesen. Wohl aber ist sicher, dass sie sich mit allen Thatsachen in bester Uebereinstimmung befindet, und dass sie durch Berücksichtigung analoger Diazospaltungen, bei welchen die Zwischenproducte als Syndiazokörper bisweilen isolirt werden können, äusserst wahrscheinlich wird und wohl auch aus diesem Grunde schon längst in Holleman's Lehrbuch der organischen Chemie aufgenommen worden ist.

154. A. Hantzsch und E. Voegelen: Charakteristik von Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol.

Den bisher ermittelten Merkmalen zur Erkennung von Pseudosäuren hat noch ein neues angefügt werden können, das, obwohl rein empirischer Art, dennoch nicht nur zur Ergänzung und Bestätigung der nach den anderen Methoden gewonnenen Resultate dienen kann, sondern auch bisweilen dann, wenn die anderen Methoden versagen, zu entscheiden vermag, ob eine Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure ist. Diese Methode beruht auf dem verschiedenen Verlauf der Dissociation in wässrig-alkoholischer Lösung einerseits von echten Säuren und andererseits von solchen Pseudosäuren, die sich, wie Violursäure, Chinonoxim, Nitramine, Nitroform, in wässriger Lösung partiell in die constitutiv verschiedenen Ionen der echten Säuren verwandeln, also von »Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie«. Die zu Tage tretenden Erscheinungen sind folgende: Die molekulare Leitfähigkeit aller Elektrolyte, also auch der Säuren und der Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie geht natürlich in wässrig-alkoholischer Lösung bei constanter Verdünnung, aber zunehmendem Alkoholgehalt stark zurück; jedoch nimmt die Leitfähigkeit von echten Säuren bei Zunahme des Alkohols stärker ab als die von Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie. Bei graphischer Darstellung des Dissociationsrückganges mit den molekularen Leitfähigkeitswerthen als Ordinaten und den Verdünnungen in wässrigem Alkohol als Abscissen, ergeben somit die echten Säuren steiler abfal-

lende, die Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie flacher verlaufende Curven; diejenigen Pseudosäuren, die in wässriger Lösung etwas schwächer als echte Säuren sind, werden also mit zunehmender Alkoholmenge relativ stärker; die betreffenden Curven solcher Pseudosäuren schneiden die Curven der entsprechenden echten Säuren.

Um danach eine Wasserstoffverbindung durch ihr elektrisches Verhalten in wässrigem Alkohol als Pseudosäure nachzuweisen, ist zunächst ihre Leitfähigkeit (bezw. Affinitätsconstante) in wässriger Lösung zu bestimmen, sodann eine echte Säure mit annähernd gleicher Leitfähigkeit (bezw. Affinitätsconstante) aufzusuchen und schliesslich die Leitfähigkeit beider in wässrigem Alkohol bei derselben Verdünnung, aber zunehmender Menge des Alkohols, zu vergleichen. Geht hierbei die Leitfähigkeit der zu prüfenden Wasserstoffverbindung langsamer zurück, sodass sie mit steigender Alkoholmenge zu einer stärkeren Säure wird, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure.

Die Versuche sind bei 25° und meist bei einer constanten Verdünnung von v_{64} angestellt worden und zwar mit Lösungen in reinem Wasser, sodann in wässrigem Alkohol mit 25 pCt., 40 pCt., 50 pCt., 75 pCt., bis schliesslich 100 pCt. Alkohol. Verwendet wurde ein nach Cohen¹⁾ gereinigter Alkohol, der auch dieselbe geringe Leitfähigkeit von 2.0×10^{-11} zeigte. Die Procente der Wasser-Alkohol-Gemische sind Volumprocente; die Contraction wurde nicht berücksichtigt, da es sich ja in allen Fällen nur um relative Vergleichszahlen handelte. Aus demselben Grunde wurde auch die Leitfähigkeit des Wassers nicht von den μ -Werthen abgezogen.

Begonnen werde mit echten, nicht isomerisirbaren Säuren. Dieselben sind angeordnet nach zunehmender Stärke der Affinitätsconstanten in Wasser; hierauf folgen die Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie und schliesslich der Vergleich ihres Verhaltens mit dem echter Säuren. Die Leitfähigkeit ging in allen Fällen mit Zunahme der Alkoholmenge regelmässig zurück; gegentheilige Erscheinungen, wie sie nach Cohen bei einigen Salzen in wässrigem Alkohol auftreten sollen, wurden niemals beobachtet.

Echte Säuren in wässrigem Alkohol bei 25°.

Alkohol-Procente	0	25	40	50	75	100 pCt.
Essigsäure μ_{32}	8.59	3.26	—	1.01	0.24	—
Lävulinsäure μ_{64}	13.85	4.65	2.35	1.49	0.32	—
Benzoësäure μ_{64}	21.39	—	—	—	—	0.09
Bernsteinsäure μ_{64}	23.30	8.08	—	2.73	—	0.09
Monochloressigsäure μ_{64}	96.4	39.8	20.9	13.0	2.9	—

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 1.

Trichloressigsäure μ_{64} . . .	332.8	194.3	133.0	100.1	40.6	—
Glykolsäure ¹⁾ μ_{64} . . .	34.35	—	—	4.85	—	—
Monobromessigsäure ²⁾ μ_{128}	122.30	—	25.20	16.30	3.50	—
Trichlorphenol ³⁾ μ_{128} . .	—	1.003	—	0.318	0.139	0.033

**Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie in wässrigem
Alkohol bei 25°.**

In dieser Rubrik sind Repräsentanten möglichst verschiedener Gruppen von Pseudosäuren aufgenommen worden, aber auch zwei Verbindungen, die sich gerade erst durch ihre Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol als Pseudosäuren erwiesen haben, nämlich Barbitursäure und sogenanntes Nitrosoorcin. Die alkoholischen Lösungen solcher Pseudosäuren, die in wässriger Lösung farbige Ionen bilden, sind meist ebenfalls nicht farblos, obgleich bisweilen von anderer Farbe. So ist die alkoholische Lösung von Violursäure schwach gelbgrün, vielleicht deshalb, weil die in sehr geringer Menge gebildeten violetten Ionen mit dem sehr schwach gelblichen, undissociirten Antheil der Pseudosäure eine Mischfarbe erzeugen.

Alkohol-Procente	0	25	40	50	75	100 pCt.
Violursäure 1. μ_{64}	14.50	6.53	4.13	2.91	0.90	0.23
2. μ_{64}	14.30	6.65	—	2.99	0.86	—
Chinonoxim μ_{128}	2.53	1.36	0.87	0.60	0.24	—
Methylnitramin μ_{64}	2.19	0.99	—	0.35	0.25	0.20
Nitrourethan μ_{64}	63.78	32.34	—	13.11	3.68	0.42
Nitroaceton μ_{128}	12.40	6.36	—	2.74	0.74	—
Nitroform μ_{64}	346.5	201.4	—	115.7	66.9	—
Benzolsulfoncyanamid μ_{128}	337.6	202.0	—	—	62.3	—
sog. Nitrosoorcin, μ_{128} . .	76.30	47.80	—	20.00	5.80	0.42
Barbitursäure μ_{64}	27.06	17.86	—	9.40	3.12	—
sog. Senfölessigsäure μ_{128}	—	1.010	—	0.501	0.205	0.055

**Vergleich der Leitfähigkeit von echten Säuren und
von Pseudosäuren.**

Die obigen Messungen zeigen zwar schon, dass die Leitfähigkeit der Pseudosäuren, mag sie gross oder klein sein, bei steigender Alkoholmenge erheblich langsamer zurückgeht, als die von echten Säuren. Viel deutlicher aber treten die Unterschiede natürlich dann auf, wenn man solche echte Säuren und solche Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 1895, 55.

²⁾ Nach Wakeman, Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 49; da derselbe die Leitfähigkeiten nur in Gemischen bis zu 50 pCt. Alkohol untersuchte, ist der Werth für Monobromessigsäure in 75-proc. Alkohol aus den Werthen für Monochloressigsäure bei der entsprechenden Verdünnung extrapoliert worden.

³⁾ Ganz reines Material, nach Versuchen von Hrn. Praetorius.

neben einander stellt, die in wässriger Lösung annähernd gleich stark sind; ja selbst bei ziemlicher Verschiedenheit der Affinitätsconstanten erkennt man doch, dass sich die Leitfähigkeit durch Alkohol unter gleichen Bedingungen in ganz verschiedener Weise bei echten und bei Pseudosäuren verändert, wie in Folgendem gezeigt werde.

Violursäure. Vergleicht man die Leitfähigkeit der Violursäure ($K = 0.0027$) mit der in Wasser fast gleich starken Lävulinsäure ($K = 0.0024$), so ergibt sich bei v_{64} :

Alkohol-Procente	0	25	40	50	75	100 pCt.
Violursäure μ_{64}	14.50	6.53	4.13	2.91	0.90	0.23
Lävulinsäure μ_{64}	13.85	4.65	2.35	1.49	0.32	—

Wie man sieht, nimmt die Leitfähigkeit der Violursäure mit zunehmender Alkoholmenge viel langsamer ab, als die der Lävulinsäure, so dass die Violursäure bei 50 pCt. Alkoholgehalt fast doppelt, bei 75 pCt. Alkoholgehalt fast dreimal so gut leitet als Lävulinsäure.

Vergleicht man Violursäure mit Bernsteinsäure ($K = 0.0067$) oder Benzoësäure ($K = 0.0060$), die also in Wasser rund zweieinhalb Mal so stark sind, so hat man bei $25^\circ v_{64}$:

Alkohol-Procente	0	25	50	75	100 pCt.
Violursäure μ_{64}	14.50	6.53	2.91	0.90	0.23
Benzoësäure μ_{64}	21.39	—	—	—	0.09
Bernsteinsäure μ_{64}	23.30	8.08	2.73	—	0.09

Die Leitfähigkeitswerthe kehren sich also geradezu um. Violursäure ist in reinem Wasser ein etwas schlechterer, in reinem Alkohol aber ein viel besserer Elektrolyt als Benzoësäure oder Bernsteinsäure.

Chinonoxim ist zu Folge der Affinitätsconstante ($K = 0.000033$) in wässriger Lösung rund fünfzig Mal so schwach als Essigsäure, trotzdem zeigt selbst der Vergleich mit dieser viel stärkeren echten Säure, also zwischen zwei ungünstigen Objecten, wieder einen bedeutend stärkeren Rückgang der Essigsäure, während das Chinonoxim als Pseudosäure mit Ionisationsisomerie viel langsamer zurückgedrängt wird. Denn während es in reinem Wasser bei v_{128} rund $6\frac{1}{2}$ Mal so schlecht als Essigsäure leitet, leitet es in 50-procentigem Alkohol nur noch drei Mal so schlecht.

Alkohol-Procente	0	25	50	75 pCt.
Chinonoxim μ_{128}	2.53	1.36	0.60	0.24
Essigsäure μ_{128}	16.99	6.12	1.93	—

Nitramine, die sich in undissoziirten Lösungsmitteln als Pseudosäuren zu Folge der Ammoniakreaction erwiesen haben, zeigen auch das für Pseudosäuren typische Verhalten in wässrig-alkoholischer Lösung.

Methylnitramin zeigt dies schon beim Vergleich mit der sehr viel stärkeren Essigsäure deutlich, weil die Leitfähigkeit der Letzteren

bei v_{32} in reinem Wasser vier Mal so gross, in 75-procentigem Alkohol aber bereits etwas geringer ist, als die des Methylnitramins.

Alkohol-Procente	0	25	50	75	100 pCt.
Methylnitramin μ_{32}	2.19	0.99	0.85	0.25	0.20
Essigsäure μ_{32}	8.59	3.26	1.01	0.24	—

Nitrourethan ist im Unterschiede zum sehr schwachen Methylnitramin eines der stärksten Nitramine ($K = 0.053$), es ist nur drei Mal so schwach als Monochloressigsäure ($K = 0.155$); allein, wie es mit Ammoniak nicht direct ein Ammoniumsalz bildet, so wird es auch durch Alkohol viel weniger alterirt, als die echte Säure. Es wird schon bei v_{64} in 50-procentigem Alkohol gleich stark, in 75-procentigem Alkohol erheblich stärker als Monochloressigsäure.

Alkohol-Procente	0	25	50	75	100 pCt.
Nitrourethan μ_{64}	63.8	32.3	13.1	3.7	0.42
Monochloressigsäure μ_{64}	96.8	39.8	13.0	2.9	—

Nitroaceton, durch die Ammoniakreaction als eine sehr leicht isomerisirbare Pseudosäure erwiesen, mit der Affinitätsconstante $K = 0.0010$, also in wässriger Lösung reichlich halb so stark als Essigsäure, wird durch Alkoholzusatz erheblich stärker als Letztere, ist also auch dadurch als Pseudosäure charakterisirt. Gefunden wurde nämlich bei v_{128} :

Alkohol-Procente	0	25	50	75 pCt.
Nitroaceton μ_{128}	12.40	6.36	2.74	0.74
Essigsäure μ_{128}	16.99	6.12	1.93	—

Nitroform hat sich bisher nur dadurch als Pseudosäure zu erkennen gegeben, dass es in wasserfreiem Zustande farblos, in wasserhaltigem Zustande und in Form von Salzen gelb ist; die Ammoniakreaction ist etwas undeutlich, weil es bei seiner grossen Neigung, die sehr starke echte Säure zu bilden, schon durch trocknes Ammoniak rasch isomerisirt wird. Um so bemerkenswerther ist es, dass es in wässrigem Alkohol sich wie eine Pseudosäure verhält, wie der Vergleich mit der etwa gleich starken Trichloressigsäure bei v_{64} sehr deutlich zeigt.

Alkohol-Procente	0	25	50	75 pCt.
Nitroform μ_{64}	346.5	201.4	115.7	66.9
Trichloressigsäure μ_{64}	332.8	194.3	100.1	40.6

Benzolsulfoncyanamid, $C_6H_5.SO_2.NH.CN$.

Cyanirte Säureamide sind durch die Indifferenz gegenüber trockenem Ammoniak als Pseudosäuren erwiesen worden. Dem entsprechend verhält sich auch Benzolsulfoncyanamid in wässrigem Alkohol ähnlich abnorm wie das etwa gleich starke Nitroform. Die Versuche wurden bei v_{128} gemacht; obgleich die Leitfähigkeit der Trichloressigsäure nur

bei v_{64} bestimmt wurde, lässt doch selbst der Vergleich bei verschiedener Verdünnung wieder den viel langsameren Rückgang der Leitfähigkeit bei der Pseudosäure hervortreten, zumal die beiden Verbindungen sehr weitgehend dissociirt sind.

Alkohol-Procente	0	25	50	75 pCt.
Benzolsulfonycyanamid μ_{128}	337.6	202.0	115.9	62.3
Trichloressigsäure v_{64}	332.8	194.1	100.1	40.6

Zum Schlusse folgen noch einige Verbindungen, deren Natur als Pseudosäuren man bisher überhaupt noch nicht direct nachweisen, sondern nur auf Grund von Analogieschlüssen wahrscheinlich machen konnte: Nitrosoorcin, Barbitursäure und sogenannte Senfölessigsäure. Dieselben zeigen die abnorme Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol und erweisen sich also dadurch als Pseudosäuren.

Nitrosoorcin

ist in wässriger Lösung eine so starke Säure ($K = 0.044$), dass seine Salze nicht hydrolytisch gespalten sein können; es wird wie fast alle Oximidoketone auch durch Ammoniak anscheinend sofort gefällt; es ist an sich farbig, kurz, keine Eigenschaft giebt directe Anhaltspunkte, in ihm eine Pseudosäure zu vermuthen, wenn es nicht zur Gruppe der Oximidoketone gehörte, und wenn nicht seine nächsten Verwandten Pseudosäuren wären, nämlich die Chinonoxime. In der That giebt sich das Nitrosoorcin in wässrigem Alkohol als Pseudosäure zu erkennen; es wird mit zunehmendem Alkoholgehalt allmählich stärker, als die in wässriger Lösung dreimal so starke Monobromessigsäure ($K = 0.138$), da es schon in 50-procentigem Alkohol bei v_{128} grössere μ -Werthe zeigt, als diese.

Alkohol-Procente	0	25	50	75 pCt.
Nitrosoorcin μ_{128}	76.3	47.8	20.0	5.8
Monobromessigsäure μ_{128}	122.3	—	16.3	3.5

Barbitursäure.

Bei dieser in wässriger Lösung ziemlich stark dissociirten Verbindungen versagten ebenfalls alle Reactionen auf Pseudosäuren; die Ammoniakreaction speciell wegen der Unlöslichkeit in allen indifferenten Flüssigkeiten. Auch hier war es aber deshalb wahrscheinlich, dass die Barbitursäure eine Pseudosäure sei, weil fast alle Ureide bezw. alle Verbindungen mit der Gruppe CO.NH , zufolge einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit sich als Lactame, also als Pseudosäuren erwiesen haben. Auch hier wird diese Vermuthung durch das langsame Zurückgehen der Leitfähigkeit durch Alkohol gestützt; obgleich die Barbitursäure in wässriger Lösung schwächer als Glykolsäure und viel schwächer als Monochloressigsäure ist, wird sie bei

v_{64} doch schon in 50-procentigem Alkohol viel stärker als erstere, in 50-procentigem Alkohol sogar stärker als letztere Säure.

Alkoholmenge	0	25	50	75 pCt.
Barbitursäure μ_{64}	27.06	17.86	9.40	3.12
Glykolsäure μ_{64}	34.35	—	4.85	—
Chloressigsäure μ_{64}	96.4	39.8	13.0	2.9

Die Barbitursäure erscheint danach als wirklicher Malonylharnstoff oder als »Pseudobarbitursäure«; da sich in diesem Molekül sowohl die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ zu $\text{C}(\text{OH}) : \text{CH}$, als auch die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{NH}$ zu $\text{C}(\text{OH}) : \text{N}$ isomerisiren und gleichzeitig ionisiren könnte, so bleibt die Constitution der echten Barbitursäure-Ionen und der barbitursäuren Salze vorläufig noch unbestimmt.

Sogenannte Senfölessigsäure oder Dioxythiazol ist bekanntlich eine sehr schwache Säure ($K = 0.000024$), also noch schwächer als Chinonoxim ($K = 0.000033$). Eine ähnlich schwache, aber echte, also nicht isomerisirbare Säure ist das Trichlorphenol ($K = 0.000055$). Trotz der diesen kleinen Affinitätsconstanten entsprechenden kleinen Leitfähigkeitszahlen zeigt sich doch in Wasser-Alkohol-Gemischen noch ziemlich deutlich, dass die sogen. Senfölessigsäure sich durch langsamer fallende μ -Werthe dem Chinonoxim, also der Pseudosäure, anschliesst, und vom Trichlorphenol, der echten Säure, merklich abweicht. Bei v_{128} wurde gefunden:

Alkohol-Procente	0	25	50	75	100 pCt.
Trichlorphenol μ_{128}	—	1.003	0.318	0.139	0.033
sogen. Senfölessigsäure μ_{128}	—	1.010	0.501	0.205	0.055
Chinonoxim μ_{128}	2.53	1.36	0.60	0.24	—

Denn auch Senfölessigsäure, die in wässriger Lösung halb so stark ist wie Trichlorphenol, wird mit wachsender Alkoholmenge allmählich stärker, entsprechend dem Verhalten des Chinonoxims. Das sogen. Dioxythiazol dürfte danach, wie die Barbitursäure, in undissociirtem Zustande als Pseudosäure ein reines Keton, also Diketothiazolidin, sein, das sich wie die Barbitursäure auf verschiedene Weise in eine hydroxylhaltige Säure von mehrdeutiger Constitution verwandeln kann.

Mit abnehmender Stärke der echten Säuren und Pseudosäuren wird der Leitfähigkeits-Vergleich in wässrigem Alkohol natürlich noch schwieriger und unsicherer; diese Fälle werden später im Zusammenhang mit dem Verhalten des sogen. Oxyazobenzols behandelt werden.

Ob andererseits die Regel auch für sehr starke Säuren und Pseudosäuren mit nicht mehr bestimmbarer Affinitätsconstante, also für Stoffe, die dem Verdünnungsgesetz nicht mehr folgen, noch Gültigkeit behält, kann vorläufig dahingestellt bleiben, da derartige Fälle noch nicht actuell geworden sind.

Eine exacte Erklärung für diese ziemlich complicirten Erscheinungen kann vorläufig nicht gegeben werden auch gelang es nicht,

aus diesen Leitfähigkeitszahlen einen einfachen mathematischen Ausdruck für die Dissociationsvorgänge in Gemischen von Alkohol und Wasser abzuleiten.

Begreiflich ist es aber, dass eine Pseudosäure, wie z. B. Violursäure, die in ihrem undissociirten Antheil in wässriger Lösung noch als solche neben ihren constitutiv verschiedenen Ionen vorhanden ist, durch den Einfluss des Alkohols in anderer, und zwar complicirterer Weise verändert wird, als eine echte Säure. Denn Letztere wird durch den Uebergang in wässriger bezw. alkoholischer Lösung nur dissociirt, eine Pseudosäure wird ausserdem noch gleichzeitig isomerisirt. Wenn nun die Leitfähigkeit einer Pseudosäure mit Ionisationsisomerie (also z. B. von Violursäure) in wässrig-alkoholischer Lösung weniger zurückgeht, als die einer etwa gleich starken echten Säure, so kann dies sehr wohl dadurch erklärt werden, dass zwar die Dissociation in beiden Fällen (gleichartig) in dem Maasse zurückgeht, als das Wasser durch den Alkohol ersetzt wird, dass aber die der Dissociation vorausgehende Isomerisation der Pseudosäure zur echten Säure durch den Alkohol weit weniger gehemmt wird als ihre Dissociation. Aus dem abnormen Verhalten von Pseudosäuren in wässrig-alkoholischer Lösung kann man daher wohl geradezu schliessen, dass — während der dissociirte Theil natürlich stets in Form der Ionen der isomeren Säure vorhanden ist — der undissociirte Theil wenigstens partiell in dem verdünnten Alkohol als unveränderliche Pseudosäure gelöst ist; ein Schluss, der für eine specielle Gruppe von Pseudosäuren bereits aus anderen Erscheinungen hergeleitet worden ist: nämlich für solche Pseudosäuren, die wie Violursäure (und andere α -Oximidoketone) an sich farblos sind, aber farbige (violette oder gelbe) Ionen und farbige, feste Salze vom Typus der isomerisirten echten Säure erzeugen. Denn wenn z. B. die quantitative colorimetrische Untersuchung von wässrigen Violursäurelösungen gezeigt hat, dass deren Farbintensität dem Dissociationsgrade proportional ist, so heisst das natürlich im Sinne meiner Versuchsergebnisse, dass der undissociirte Antheil als farblose Pseudo-Violursäure gelöst ist.

Derartige Verhältnisse lassen aber auch erkennen, dass der an Repräsentanten der verschiedenartigsten Pseudosäuren bestätigte Satz: »Wasserstoffverbindungen mit abnormer Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol sind Pseudosäuren« nicht in der Form umgekehrt und verallgemeinert werden darf: alle Pseudosäuren müssen abnorme Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol zeigen. Denn es ist erstens möglich, dass die beiden Vorgänge, welche die Leitfähigkeit von Pseudosäuren hervorrufen (Isomerisation der Pseudosäuren zu echten Säuren und Ionisation dieser echten Säuren) sich auch einmal in ihren Wirkungen compensiren könnten; es ist zweitens möglich, dass sich eine

Wasserstoffverbindung, die an sich eine Pseudosäure ist, schon in wässriger Lösung (nahezu) vollkommen auch in ihrem undissociirten Theile in die echte Säure verwandeln und sich dann natürlich wie eine solche verhalten würde. Ein Beispiel hierfür — vorläufig das einzige — liegt vor im

Nitroacetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.NO_2$. Dasselbe ist zu Folge seiner Indifferenz gegen trocknes Ammoniak eine Pseudosäure, also ein echter Nitrokörper. In wässriger Lösung zeigt es starke Ionisationsisomerie; es wird zu den Ionen einer Säure ($C_6H_5.CO.CH:NO. + H'$), von der Stärke der Bernsteinsäure, mit der Affinitätsconstante $K = 0.0063$ isomerisirt. Der Vergleich mit der Bernsteinsäure in wässrigem Alkohol (der bei der Schwerlöslichkeit des Nitrokörpers nur in grosser Verdünnung [$v = 256$] angestellt werden konnte) lässt aber keinen erheblichen Unterschied erkennen.

Alkohol-Procente:	0	25	50	75 pCt.
Nitroacetophenon, p_{256} :	41.1	10.0	4.0	1.2
Bernsteinsäure, p_{256} :	43.9	15.8	5.3	1.4

Dass der Mangel an Divergenz hier nur auf eine zufällige Compensation im Sinne der oben discutirten Möglichkeit zurückzuführen ist, geht daraus hervor, dass der nächste Verwandte des Nitroacetophenons, das Nitroaceton, zu Folge der obigen Versuche das typische Verhalten der Pseudosäuren zeigt.

155. Hugo Voswinckel: Ueber Derivate des Triazans. [V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Februar 1902.)

In diesen Berichten 35, 689 [1902] habe ich in einer kurzen Mittheilung festgestellt, dass eine Anzahl von Substanzen, über welche Hr. Bamberger vor Kurzem¹⁾ berichtet hat, von mir bereits beschrieben wurden.

Hr. Bamberger hat mittlerweile²⁾ noch einige, ebenfalls schon von mir beschriebene Substanzen veröffentlicht und sodann in einer folgenden Mittheilung zu der vorliegenden Identitätsfrage das Wort ergriffen.

Nach der letzteren Mittheilung könnte es nun scheinen, als ob die sämmtlichen, von mir als Triazanderivate in die Literatur eingeführten Verbindungen anders zu benennen seien. Dies ist keineswegs der Fall.

¹⁾ Diese Berichte 35, 54 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 746 [1902].