

identisch seien, sondern in einem genetischen Zusammenhang ständen, nämlich, dass das Actinium ein Zerfallsproduct des Emaniums sei, indem die Aktivität des Actinums im Laufe mehrerer Monate verschwinde, das Actinium aber und nicht das Emanium die Ursache der interessanten Emanation sei. Dies steht im Widerspruch zu der Angabe Debierne's, dass sein Actinium an Aktivität nicht abnimmt.

Die von Marckwald beschriebene zerfallende Substanz, die er für das Actinium Debierne's hält, ist möglicherweise das neue Product Radioactinium, denn ein Thoriumniederschlag mit Natriumthiosulfat schlägt das Radioactinium ebenfalls nieder. Allerdings ist dann nicht erklärt, warum sein Product anfangs nicht zunahm oder warum es ihm nicht gelang, Actinium X daraus herzustellen.

Es möge Erwähnung finden, dass die oben angedeuteten Versuche sowohl mit Debierne'schem Actinium, als auch mit Giesel'schem Emanium ausgeführt wurden. Das Resultat war immer dasselbe.

Eine eingehendere Beschreibung der Versuche soll später an anderer Stelle gegeben werden.

McGill University, Montreal (Canada), 6. April 1906.

249. Hans Euler: Zur Kenntniss der Pseudosäuren.

(Eingegangen am 18. April 1906.)

Nach Michael¹⁾ und Nef²⁾ wird jetzt wohl allgemein angenommen, dass bei der Salzbildung der Nitroparaffine eine Umlagerung eintritt, nach dem Schema



Das Salz und die entsprechende Wasserstoffverbindung, die »Säure«, haben also verschiedene Constitution. Für diese Körper hat Hantzsch die Bezeichnung »Pseudosäuren« eingeführt. Nach dem Vorgang von Holleman konnte Hantzsch durch Verfolgung des elektrischen Leitvermögens zeigen, dass die Neutralisation der Nitroparaffine mit Alkali nicht momentan, sondern messbar langsam verläuft.

Man folgert nun, dass die zur Neutralisation erforderliche Zeit durch die Umlagerung im Molekül bedingt ist, da ja die Neutralisation gewöhnlicher Säuren unmessbar rasch verläuft.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 507 [1888].

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 330 [1892]; 280, 263, 290 [1894]; diese Berichte 29, 1222 [1896].

Die Bezeichnung »Pseudosäure« (und die entsprechende »Pseudobase«) hat Hantzsch dann von dieser Körpergruppe auf eine grosse Anzahl von Verbindungen ausgedehnt, welche das Phänomen der langsamten Neutralisation nicht zeigen. Bei einem Theil derselben war Tautomerie nachgewiesen, bei anderen finden sich chemische Anhaltspunkte für das Auftreten tautomerer Formen nicht.

Unter den »Pseudosäuren« bzw. »Pseudobasen« seien folgende Verbindungen angeführt:

Nitroparaffine, Nitroform, Nitroaceton, Nitrolsäuren, Oxythiazole, cyanirte Säureamide (Benzolsulfoncyanamid), Anti-(Iso)-Diazotate, Nitrosamine, Nitramine (Methylnitramin, Nitrourethan), Oxyazokörper, Pyrazolone, Oxime, Nitrophenole.

Unter den angeführten Körpern befinden sich neben Diazokörpern Nitroverbindungen, u. a. zahlreiche, wichtige Farbbasen. Hantzsch's Charakteristik der Pseudoelektrolyte ist wegen der allgemeinen Bedeutung, welche die Kenntniss der Umlagerungen für die theoretische Chemie besitzt, bereits mehrfach discutirt worden¹⁾ und hat sogar in einige Lehr- und Hand-Bücher²⁾ Aufnahme gefunden.

Diese Mittheilung soll einen Beitrag zur Charakteristik der hierhergehörigen Verbindungen liefern.

Hantzsch³⁾ hat für Pseudoelektrolyte folgende weitere Merkmale aufgestellt:

1. Abnorme Beziehungen zwischen Dissociationsconstante der Wasserstoffverbindung und Hydrolyse der Alkalosalze.
2. Abnorme Temperaturcoefficienten des Leitvermögens.
3. Ausbleiben oder Verzögerung der Salzbildung mit Ammoniak.
4. Existenz abnormer Hydrate.
5. Abnorme Leitfähigkeit in wässriger und absoluter Alkohollösung.
6. Bildung farbiger Ionen und farbiger, fester Alkalosalze aus farblosen Wasserstoffverbindungen.

Hervorzuheben ist zunächst, dass diese Merkmale empirisch gefunden sind; zwar kann für das Eintreffen derselben eine mehr oder weniger plausible Deutung gegeben werden, eine strengere Herleitung der aufgestellten Sätze, besonders aber quantitative Beziehungen existieren noch nicht. Dementsprechend betrachtet Hantzsch es auch nicht als nothwendig, dass jede »Pseudosäure« alle genannten Merkmale 1—5 aufweist.

Es ist nun zu fragen, was die Theorie der Pseudosäuren für Constitutionsprobleme auszusagen vermag. Abgesehen von denjenigen

¹⁾ A. v. Baeyer und V. Villiger, diese Berichte 37, 2848 [1904]; Hantzsch, diese Berichte 37, 3434 [1904].

²⁾ Siehe Meyer-Jacobson's Lehrb. der organ. Chem., II. Aufl., I, 417

³⁾ Diese Berichte 32, 575 [1899].

Pseudosäuren, welche zeitlich messbar neutralisiert werden und wohl eine Klasse für sich bilden, lassen sich Hantzsch's Pseudosäuren in zwei recht verschiedene Gruppen theilen. Die erste derselben umfasst nicht oder kaum leitende und neutrale oder fast neutrale Wasserstoffverbindungen, deren Natriumsalze nur schwach hydrolysiert sind. »In dem elektrischen Gegensatz zwischen der Wasserstoffverbindung und ihren Alkalosalzen liegt einer der wichtigsten Gründe für die Nothwendigkeit der Annahme einer constitutiven Verschiedenheit zwischen den betreffenden Wasserstoffverbindungen (Pseudosäuren) und den aus ihnen entstehenden Salzen.«¹⁾ Auf diese Klasse von Pseudosäuren soll hier nicht näher eingegangen werden. Es soll nur bemerkt werden, dass das für diese Körper geltende Kriterium sich in der in obigem Satz 1 ausgesprochenen Allgemeinheit nicht aufrecht halten lässt. Durch die Arbeiten von J. v. Zawidzki²⁾ und von Johnston³⁾ ist die von Hantzsch als Pseudosäure angesehene Kakodylsäure als amphoterer Elektrolyt nachgewiesen und dadurch ihr scheinbar »anomales« Verhalten aufgeklärt worden. Auf Grund sehr exakter Versuche über die amphoteren Eigenschaften des Acetoxims hat H. Lundén⁴⁾ auf die Bedingungen hingewiesen, unter welchen neutral reagirende Wasserstoffverbindungen Salze von geringer Hydrolyse bilden können. Weitere genaue Untersuchungen müssen erst hinsichtlich der einzelnen »Pseudosäuren« dieser Klasse die entscheidenden Thatsachen sicherstellen, ehe ein sicheres Urtheil über dieselben gefällt werden kann.

Die Anzahl der einer zweiten Klasse von »Pseudosäuren« angehörigen Körper ist erheblich grösser. Es sind zum grössten Theil Säuren von der Stärke etwa der Essigsäure, deren Dissociationskonstante also von der Grössenordnung 10^{-5} ist. Sie werden als Pseudosäuren angesehen, theils wegen der »Ammoniakreaction«, theils wegen des anomalen Einflusses der Temperatur oder wegen der Farbenveränderungen. Anomale Hydrolyse ihrer Salze ist bei denselben — abgesehen von zwei Pyrazolonen und Isonitrosodiketohydrinden — nicht nachgewiesen.

Zu den Körpern dieser Gruppe gehören u. a. Phenyl-nitramin und Violursäure. An diesen beiden Körpern habe ich einige Messungen angestellt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3066 [1899].

²⁾ Diese Berichte 36, 3325 [1903]; 37, 158 [1904]; vergl. Hantzsch, ebenda 37, 1076 [1904].

³⁾ Diese Berichte 37, 3625 [1904].

⁴⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 54.

Phenylnitramin wurde nach der Vorschrift seines Entdeckers¹⁾ aus Kaliumisodiazotat dargestellt und zwar durch Oxydation mit Ferri-cyanikalium in alkalischer Lösung. Die rein weisse Substanz schmolz bei 46.7° und hielt sich während eines Tages auch in Lösung vollständig unzersetzt. Die absolute Reinheit dieses Präparates geht sowohl aus dem Schmelzpunkt, als auch aus der guten Constanze des Affinitätscoefficienten hervor. Gleichwohl bräunte sich eine in einem Präparatenröhrechen eingeschmolzene Probe sogar bei diffusem, starkem Tageslicht in etwa 10 Tagen.

Die Leitfähigkeit des Phenylnitramins ist auf Bamberger's Veranlassung zuerst von Hrn. Häuptli³⁾ gemessen worden. Indessen dürfte Hr. Häuptli eine schon etwas zersetzte Substanz bearbeitet haben^{3).} Später hat Hr. Buchner⁴⁾ das Leitvermögen der Säure wieder bestimmt und berechnet hieraus für 25° die Dissociationskonstante $K \cdot 10^5 = 2.3$.

Ich habe die Leitfähigkeit zweier Präparate bei 18° , 10° und 1° gemessen und zwar zweimal bei allen drei Temperaturen (bei steigender und fallender Temperatur). Die angegebenen Werthe der molekularen Leitfähigkeit A sind also Mittelwerthe aus 2—4 gut übereinstimmenden Beobachtungen. V bezeichnet das Volumen in Litern, in welchem 1 Mol. gelöst ist.

Temp.	V = 50		V = 100		V = 150		V = 500		V = 1000		V = ∞
18°	A	K.10 ⁵	A	K.10 ⁵	A	K.10 ⁵	A	K.10 ⁵	A	K.10 ⁵	A
18°	9.90	1.75	13.75	1.71	16.8	1.71	30.7	1.79	42.57	1.79	340
10°							24.85	1.53	34.80	1.56	297
1°	6.19	1.29	8.50	1.24	10.5	1.27	19.0	1.29	25.9	1.24	246

Wir erhalten also als Mittelwerthe K. 10^5 : 18° 10° 1°

Phenylnitramin ist also bei 18° fast genau so stark wie Essigsäure. Da ihr Alkalosalz ebenso unbedeutend hydrolysiert ist, wie dasjenige der Essigsäure, so ist, wie erwähnt, das wichtigste Kriterium der Pseudosäuren hier nicht beobachtet worden, und die Annahme einer Umlagerung bei der Salzbildung gründet Hantzsch also auf einige andere Sätze.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 27, 915 [1894].

²⁾ Diese Berichte 27, 364 [1894].

3) Die Vermuthung, dass Bamberger keine vollständig reine Säure in Händen gehabt hätte, scheint mir nicht berechtigt.

⁴⁾ Diese Berichte 35, 266 [1902].

Was zunächst den Temperaturcoefficienten der Dissociationsconstanten betrifft, welchen Hantzsch in diesem Fall nicht gemessen hat, so ist derselbe allerdings grösser als derjenige der Essigsäure und Benzoësäure und ihrer Homologen. Indessen sind gerade die Constanten dieser Säuren mit der Temperatur besonders wenig veränderlich; dies gilt aber auch für die unzweifelhaft echten Sauerstoffsäuren keineswegs als Regel; so steigt für Salicylsäure K von 0° – 18° um 15 pCt., im gleichen Intervall sinkt für Chloressigsäure K um 20 pCt., für Dichloressigsäure um 22 pCt., für *o*-Nitrobenzoësäure um 28 pCt. Man kennt überhaupt keine anderen Regelmässigkeiten hinsichtlich des Temperaturcoefficienten, als dass im allgemeinen sehr schwache Elektrolyte sehr grosse Temperaturcoefficienten der Dissociationsconstante zeigen¹⁾. So steigt K für schwache, aber unzweifelhaft echte Elektrolyte, wie Anilin oder Phenol, erheblich stärker als für Phenylnitramin.

Charakteristisch ist der hohe Temperaturcoefficient ferner für Stickstoffsäuren, wie Amidotetrazol²⁾ u. a., sodass, wenn man aus dem geringen vorliegenden Material überhaupt einen Schluss ziehen will, man denselben eher dahin formuliren würde, dass Phenylnitramin in wässriger Lösung eine solche Stickstoffsäure ist. Aber es bedarf wohl eines umfangreicher Thatsachenmaterials, als es im vorliegenden Fall vorhanden ist, um zu entscheiden, was als »anomale anzusehen ist.

Auch aus der Leitfähigkeit des Phenylnitramins in wässrigem Alkohol habe ich keine Anhaltspunkte für ein anomales Verhalten dieser Säure gewinnen können.

Als Lösungsmittel wurde ein Wasser-Alkohol-Gemisch angewandt, welches 44 Gewichtsprocente Alkohol enthielt. Die Messungen sind bei 18° ausgeführt.

V	Phenylnitramin		Essigsäure	
	<i>A</i>	K. 10^6	<i>A</i>	K. 10^6
50	0.979	1.26	1.22	1.87
100	1.391	1.27	1.74	1.90
200	1.928	1.25	2.40	1.82
∞	124		127	

Wir erhalten also folgende Werthe für K. 10^6 :

	Wasser	44-proc. Alkohol
Phenylnitramin	17.5	1.26
Essigsäure	17.8	1.86

¹⁾ H. Euler, Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 663 [1901].

²⁾ E. Baur, Zeitschr. phys. Chem. 23, 414.

Wie ersichtlich, ist der Unterschied, welchen das Lösungsmittel in den Dissociationsconstanten der beiden Säuren nach Hantzsch hervorrufen sollte, gering und liegt in anderer Richtung. Nun sind nach Hantzsch's Messungen an anderen Säuren allerdings grössere Differenzen zu erwarten, wenn stärkerer oder absoluter Alkohol als Lösungsmittel angewandt wird. Indessen kommt die Leitfähigkeit des Lösungsmittels dann erheblich gegen diejenige der Säure in Betracht, und es wird, wie T. Godlewski¹⁾ bemerkt, schwer, einen constanten Affinitätscoefficienten zu finden. Andererseits habe ich mich nicht, wie dies Hantzsch thut, mit dem Vergleich von Leitfähigkeiten begnügen wollen, ohne die Garantie für die Richtigkeit der Messung zu haben, welche die Dissociationsconstante liefert.

Schliesslich habe ich die »Ammoniakreaction« an der Diazobenzolsäure angestellt und theile nun in Kürze das Resultat mit, ohne mich auf eine Kritik derselben einzulassen.

0.02 g Phenylnitramin, in 10 ccm absolut trocknem Benzol gelöst, wurden in geschlossenem Apparat unter sorgfältigstem Ausschluss von Feuchtigkeit mit 0.5, bzw. 1.2 und 5 ccm einer absolut wasserfreien 0.03-*n*. Lösung von Ammoniak in Benzol versetzt. Gleichzeitig mit jedem Versuch wurde ein genau analoger mit Benzoësäure angestellt.

Bei allen Versuchen sowohl mit Phenylnitramin als mit Benzoësäure trat sofort nach der Vermischung deutliche Fällung ein; beim Phenylnitramin zeigte sich nicht die geringste Andeutung einer Verzögerung. Zum gleichen Ergebniss führten Versuche mit stärkeren Concentrationen.

0.2 g Phenylnitramin, gelöst in 10 ccm absolut trocknem Benzol, wurden unter den gleichen Maassregeln mit 0.5, bzw. 1, 2 5 ccm 0.1-*n* benzolischem Ammoniak versetzt. Keinerlei Unterschiede gegenüber Parallelversuchen mit Benzoësäure.

Einer vollkommen trocknen, benzolischen Ammoniaklösung gegenüber verhält sich Diazobenzolsäure also genau wie Benzoësäure.

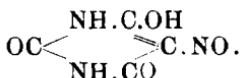
Das gegentheilige Resultat von Hantzsch bleibt noch aufzuklären.

Aus den beschriebenen Versuchen möchte ich bezgl. des Phenylnitramins, um eine eventuelle Discussion nicht zu compliciren, keine anderen Schlüsse ziehen, als dass physikalisch-chemische Beweise für eine Umlagerung der Diazobenzolsäure (des Phenylnitramins) bei der Ionisation bzw. Salzbildung nicht erbracht sind.

¹⁾ Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1904, 6.

Als zweites Versuchsmaterial, welches zur gleichen Gruppe der Hantzsch'schen Pseudosäuren zu rechnen ist, habe ich Violursäure gewählt, und zwar wegen der nahezu gleichen Stärke dieser Säure mit der zuerst bearbeiteten und ferner wegen des von Hantzsch aufgestellten Kriteriums von Farbenänderung.

Während nach Ostwald und J. Wagner¹⁾ undissozierte Violursäure farblos ist und das Violursäure-Ion die charakteristische Farbe besitzt, nimmt Hantzsch und mit ihm Guinchard²⁾ an, dass der Uebergang von der farblosen Violursäure in das intensiv gefärbte Ion mit einer Umlagerung im Molekül verbunden ist, derart, dass den Violuraten nicht die als Pseudoviolursäure zu bezeichnende farblose Säure zu Grunde liegt, sondern eine damit isomere Säure, etwa



Die durch Bestimmung der Leitfähigkeit ermittelte Dissociations-constante der Violursäure beträgt nach Guinchard bei 25° 0.0000273.

Da die Hydrolyse der Alkalosalze bei dieser Säure sehr schwierig zu messen wäre, habe ich durch Leitfähigkeitsmessungen die Hydrolyse des Anilinsalzes der Violursäure mit der Hydrolyse des gleichen Salzes der Essigsäure verglichen.

Es ergab sich für 18°

Mischung gleicher Raumtheile	α	A
$\frac{1}{50}\text{-n. Essigsäure} + \frac{1}{50}\text{-n. Anilin} \dots$	0.0003145	31.45
$\frac{1}{50}\text{-n. Violursäure} + \frac{1}{50}\text{-n. Anilin} \dots$	0.0002820	28.20

Messungen an verdünnten Natriumvioluratlösungen ergaben für das Violurat-Ion bei 18° $A\infty = 24.6$.

Hieraus ist leicht zu berechnen, dass die Hydrolyse der Violurate gerade so gross ist, als man nach der Leitfähigkeit der freien Säure erwarten kann, bezw. dass Hydrolyse des Salzes und Dissociations-constante der Säure bei der Violursäure in derselben Beziehung stehen, wie bei der Essigsäure.

Dass sich nun die wässrige Lösung der freien Wasserstoffverbindung genau so verhält, wie dies der Hydrolyse ihrer Salze entspricht, sagt über die Existenz einer Pseudosäure nichts aus, und lässt also die Hantzsch'sche Annahme frei, dass der nichtdisssozierte Anteil der Säure eine andere Constitution besitzt, als die in Lösung befindlichen Ionen. Streng richtig kann allerdings diese Annahme nicht

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 314 [1893].

²⁾ Diese Berichte 32, 1723 [1899].

sein, da ja nach den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes mit den Ionen eine gewisse Menge echter undissociirter Säure im Gleichgewicht stehen muss. Aber es könnte ja die erwähnte Annahme sehr angenähert zutreffen:

Wir bezeichnen die Concentration der in Lösung befindlichen Pseudoviolursäure mit P_s , der ächten Violursäure mit V_s , der Violursäure-Ionen mit v_s .

Dann müssen die zwei Gleichgewichte gelten:

$$v_s^2 = K_1 V_s \quad \text{und} \quad V_s = K_2 \cdot P_s,$$

somit

$$v_s^2 = K_1 \cdot K_2 \cdot P_s.$$

Aus diesen Gleichungen folgt¹⁾

$$K_e = \frac{K_1 \cdot K_2}{(1 + K_2)},$$

wenn K_e die experimentell aus der Leitfähigkeit ermittelte Dissociationskonstante der Violursäure bezeichnet. Dieselbe beträgt nach Guinchard bei 25° $K = 0.000027$.

Wenn nun nach der Annahme von Hantzsch auch nur 99 pCt. der undissociirten Violursäure als Pseudosäure in Lösung sind, so wird $K_2 = 0.01$ und $K_1 = 0.00273$.

Es wäre hiernach die echte Violursäure beinahe doppelt so stark wie Monochloressigsäure ($K = 0.00155$).

Auch Hantzsch wird dies nach seiner Constitutionsformel für
 NH.C.OH
die echte Violursäure $\text{OC} \begin{array}{c} < \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{NO}$ für nicht wahrscheinlich
 NH.CO
halten.

Man wird also K_2 grösser annehmen müssen. Dann besteht eben auch die undissociirte Violursäure aus einem Gemisch von Säure und Pseudosäure, und die Theorie sagt weiter nichts aus, als dass der betreffende Körper in zwei tautomeren Formen auftritt.

Zusammenfassend lässt sich sagen:

Hantzsch's Pseudosäuren zerfallen in zwei²⁾ verschiedene Klassen: Die erste umfasst die Wasserstoffverbindungen mit abnormer Hydrolyse. Diese lässt sich aber durch die Annahme von Pseudosäuren nicht erklären. Einige der Pseudosäuren sind bereits als amphotere Elektrolyte erkannt. Bei anderen ist das Thatsachenmaterial zu ergänzen.

¹⁾ Vergl. J. v. Zawidzki, l. c.

²⁾ Was die Salzbildung bei den Farbbasen betrifft, so hat sich Hantzsch entschieden auf den Boden der Werner'schen Theorie gestellt. Die Besprechung muss also in Zusammenhang mit dieser erfolgen.

Bei der zweiten Klasse ist abnorme Hydrolyse nicht nachgewiesen. Für diese kann von Hantzsch nur die Existenz zweier tautomerer Formen behauptet werden. Indessen kommt den eingangs erwähnter Merkmalen nicht der Charakter entscheidender Kriterien zu.

Stockholms Högskola.

250. D. Holde: Erfahrungen mit einigen der neueren Apparate zur Elementaranalyse (Dennstedt- und Heraus-Ofen).

[Mitth. aus dem Kgl. Materialprüfungsamt Gr.-Lichterfelde W.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 26. März vom Verfasser; eingegangen am 7. April 1906.)

Gelegentlich eines Referats über eine von Hrn. Prof. Dennstedt neuerdings¹⁾ vorgeschlagene Änderung der Sauerstoffzufuhr bei seiner Contactanalyse regte der Vorsitzende dieser Gesellschaft, Hr. Geheimrath E. Fischer, an, dass aus dem Kreise der Mitglieder die Erfahrungen über die von Dennstedt eingeführte schöne Contactanalyse bekannt gegeben werden, damit man sich über die allgemeinere Einführung dieser Analysenmethode in die Unterrichtslaboratorien schlüssig machen könnte. Erwiesen seien die bedeutenden Ersparnisse an Zeit, Apparatur- und Gas-Kosten, welche letzteren in grösseren Universitätslaboratorien sehr erhebliche Beträge erreichen würden.

Die auf die Anregung des Hrn. Fischer von Hrn. P. Jacobson mitgetheilten, mit dem Dennstedt-Apparat gemachten Erfahrungen bestätigten zwar die letzgenannten Vorzüge, liessen aber erkennen, dass die Verbrennung mancher Substanzen auf dem Apparat, insbesondere von leicht ohne Zersetzung destillirenden und sublimirenden, doch nicht zur Zufriedenheit von Statten ging, weil sie über den erhitzten Platinquarz einfach weg destillirten oder sublimirten, statt von demselben verbrannt zu werden. Letztere Erfahrung hatte auch ich damals gemacht. Die von Hrn. L. Spiegel in derselben Sitzung geäusseten Ansichten lauteten noch etwas ungünstiger, sodass es erwünscht erschien, den Apparat noch weiter zu prüfen, da Hr. Dennstedt an dessen allgemeiner Brauchbarkeit für die organische Elementaranalyse bekanntlich sehr bestimmt festhält.

Da ich nun neuerdings nicht nur mit dem Dennstedt'schen Apparat, sondern auch mit dem vor 4 Jahren aufgetauchten elektrischen Verbrennungsofen von Heraus seit längerer Zeit an Substanzen ver-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3729 [1905].