

259. Paul Walden:
Über die sogen. „indifferenten“ Lösungsmittel.

(Aus Berlin eingegangen am 16. November 1942.)

Ein eigenes und keineswegs ein unwesentliches Kapitel der Chemie bilden die „Lösungsmittel“, der alte Grundsatz „corpora non agunt nisi soluta“ beleuchtet ja zugleich die Richtung der ehemaligen chemischen Arbeitsverfahren und die Bedeutung der Lösung für chemische Umsetzungen bis zur chemischen Transelementation. Dem jeweiligen Stande der chemischen Stoffkunde entsprach die Zahl und Art dieser Lösungsmittel, sie blieb aber immer gering, um erst im vorigen Jahrhundert mit der Entwicklung der organischen Chemie eine Erweiterung zu erfahren und zu dem Begriff der „indifferenten Lösungsmittel“ hinüberzuleiten. Die organische Chemie lieferte dieselben und bediente sich auch ihrer als unerlässlicher „Hilfsstoffe“ bei den Umsetzungsreaktionen. Noch gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts galt das Wasser als das typische Lösungsmittel, an wäßrigen Lösungen waren ja die klassischen Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit von Fr. Kohlrausch (1885) abgeschlossen worden, die Theorie der elektrolytischen Dissoziation hatte Sv. Arrhenius (1887) an wäßrigen Lösungen entwickelt, die Elektrolytnatur des reinsten Wassers und das Ionenprodukt hatten Fr. Kohlrausch und A. Heydweiller festgestellt (1894): das Wasser war das dissoziierende und hydrolysierende Lösungsmittel. Ihm stand gegenüber die Schar der „indifferenten Lösungsmittel“, die ja auch Isolatoren oder Nichtionisatoren sein sollten. Für chemisch-präparative, wie für physikalisch-chemische Untersuchungen kamen vorwiegend die folgenden „indifferenten“ Lösungsmittel in Betracht: Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Hatte doch auch F. M. Raoult (1886) experimentell gefunden, daß in organischen Lösungsmitteln die molare Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung bei geringer Konzentration für jedes Solvens konstant und von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig ist.

Um nun von den üblichen „indifferenten“ Lösungsmitteln zu einer systematischen Untersuchung der Lösungsmittel überhaupt, sowie zu der Entdeckung von Lösungsmitteln mit bestimmten Eigenschaften überzugehen, bedurfte es besonderer Anlässe. Diese nahmen ihren Ausgang — gleichzeitig gegen Ende des Jahrhunderts — von drei verschiedenen Seiten.

I) Erstens waren es die Untersuchungen von E. Beckmann¹⁾ über die Molekulargrößen gelöster Stoffe in organischen Lösungsmitteln; hierbei erkannte er erstmalig eine depolymerisierende Wirkung oder „dissoziierende Kraft“ der Lösungsmittel: Mit zunehmender Verdünnung nahm das gefundene übernormale Molekulargewicht ab und näherte sich dem theoretischen Wert.

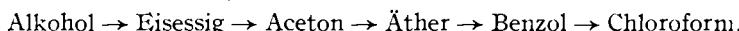
Zu dieser depolymerisierenden Wirkung der (organischen) Lösungsmittel auf die organischen Moleküle gab W. Nernst²⁾ die theoretische Grundlage und das physikalische Kriterium in der Dielektrizitätskonstante: „Wir werden erwarten können, daß Lösungsmittel um so stärker Doppelmoleküle zu spalten vermögen, d. h. eine um so größere dissoziierende Kraft besitzen, je größer die Dielektrizitätskonstante ist. Dies bestätigt sich voll-

¹⁾ Ztschr. physik. Chem. 6, 437, 444 [1890]; s. a. ebenda 2, 715 usw. [1888]; K. Auwers, seit 1893.

²⁾ Ztschr. physik. Chem. 13, 535 [1894].

kommen“. Auf Grund der osmotischen Molekulargewichtsanomalien folgert er: „geringe dissoziierende Kraft besitzen die Kohlenwasserstoffe (D.E. = 2.2 — 2.4), Schwefelkohlenstoff (D.E. = 2.6) und Chloroform (D.E. ?), eine größere Äther (D.E. = 4.4), die Ester (D.E. = 6 bis 9) und vor allem die Alkohole (D.E. = 16 — 33) und die Säuren (D.E. ?); obenan steht auch hier das Wasser (D.E. = 80)“. Dies ist die erste qualitative Reihenfolge der Lösungsmittel.

II) Die zweite Anregung ging von den Tautomerieerscheinungen aus. Es war W. Wislicenus³⁾, der für die Keto-Enol-Tautomerie des Formylphenylessigsäureesters u. a. das Ansteigen der „Enolisierung“ gemäß der Reihenfolge fand: Methylalkohol → Äthylalkohol → Äther → Benzol, während L. Claisen⁴⁾ für die Keto-Enol-Tautomerie der Triketone eine ähnliche Lösungsmitteleinwirkung fand, und zwar nahm die Umwandlungsgeschwindigkeit Keto-Enol in folgender Reihe zu (Dieckmann):



Handelte es sich in diesen Fällen um das Gleichgewicht $\text{R.CO.CH}_2\text{R}_1 \rightleftharpoons \text{R.C(OH)CH.R}_1$, so ist bei den von A. Hantzsch⁵⁾ studierten Isomerisationsen der Isonitro- zu Nitrokörpern um das Gerüst $\text{R.HC}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}\text{.OH} \rightarrow$

R.HCH.NO_2 . Die sogen. „indifferenten“ Lösungsmittel ordnen sich wiederum in der Reihenfolge:



wobei das Wasser am meisten beschleunigend wirkt, während Benzol und Chloroform am längsten die Isoform konservieren.

III) Die angeführten Beispiele zeigen, daß die Zahl der als charakteristisch betrachteten und benutzten Lösungsmittel tatsächlich sehr bescheiden (etwa 6 Stoffe) war, sowie daß die gelösten Stoffe vornehmlich zu den Nichteletrolyten gehörten. Zu den „Elektrolyten“ zählte man damals die Salze, Säuren und Basen (in wäßriger Lösung), und es galt die Regel, daß alle schnell verlaufenden Reaktionen Ionenreaktionen sind (Wi. Ostwald). Aus dem Gebiete der elektrochemischen Problemkomplexe ging um die Wende des Jahrhunderts die dritte Anregung zur systematischen Untersuchung der Lösungsmittel hervor, und mehrere Jahrzehnte hindurch habe ich beide Lösungsgenossen, Lösungsmittel und Gelöstes variiert und chemisch zu bestimmen versucht. Den Anfang bildete die durch Leitfähigkeitsmessungen in wäßriger Lösung erkannte Tatsache, daß auch typische organische Nichteletrolyte, die definitionsgemäß weder Salze, noch Säuren oder Basen sind, sich wie diese verhalten und sogar Leitfähigkeitswerte von erheblicher Größenordnung aufweisen (1891), es waren dies z. B. Acetessigester und Malonsäureester, insbesondere Nitrobenzoylmalonsäureester, der als solcher den Halbeletrolyten sowie als die Natriumverbindung den typischen Salzen gleichkam⁶⁾. Dem Wasser wurde eine ausgezeichnete

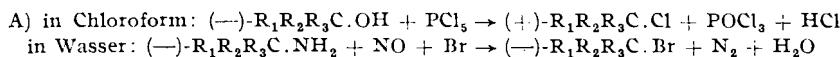
³⁾ A. 291, 160, 176 [1896]; B. 32, 2839 [1899]; s. a. B. 28, 767 [1895].

⁴⁾ A. 291, 93 [1896]; s. a. W. Dieckmann, B. 49, 2212 [1916].

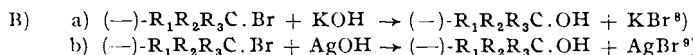
⁵⁾ B. 29, 2256 [1896], 32, 622 [1899]. Vergl. a. K. H. Meyer, A. 380, 212 [1911]; B. 53, 1410 [1920].

⁶⁾ P. Walden, B. 24, 2025 [1891].

Rolle zugeschrieben. „Die elektrische Leitfähigkeit findet hauptsächlich in wäßrigen Lösungen statt“, so urteilte G. Ciamician (1890), während W. Ostwald in seinem klassischen Lehrbuch 1893 schrieb: „Das Wasser nimmt in bezug auf seine Fähigkeit, elektrolytische Lösungen zu bilden oder Stoffe in Ionen zu spalten, eine ausgezeichnete Stellung ein, welche keinem anderen Stoffe in annähernd gleichem Grade zukommt“^{6a)}. Das klang recht eindeutig und endgültig. Eigene Untersuchungen stereochemisch-präparativer Art sollten es sein, die mich zur Entdeckung der fehlenden optisch aktiven Halogenverbindungen⁷⁾ führten und mich in das Gebiet schnell verlaufender Reaktionen zwischen sogenannten Nichtelektrolyten brachten. Es waren dies die Substitutionsreaktionen der Hydroxylgruppe und der Aminogruppe durch Halogene teils durch Phosphorpentachlorid bzw. -pentabromid, teils durch Stickoxyd und Halogen, wobei die Drehungsrichtung der Ausgangs-, wie des Reaktionsproduktes durch (—)- und (+)- (d. h. Links- und Rechtsdrehung) bezeichnet wird, z. B.:



Die Rückwärtssubstitution der Halogene durch das Hydroxyl mittels KOH und Silberoxyds in wäßriger Lösung ergab folgendes optische Paradoxon, z. B.:



Aus ein und demselben optisch aktiven (asymmetrischen) Körper war durch einfache chemische Reaktionen sowohl der Links- als auch der Rechts-Antipode erhalten worden. Dies war die Entdeckung der sogen. „Waldenschen Umkehrung“¹⁰⁾.

IV) Wenn man die Reaktionsvorgänge unter A auch nicht durch Ionen deuten wollte, so konnte man bei den Hydroxylierungsvorgängen B durch die beiden Elektrolyte KOH und AgOH zu wäßriger Lösung die Ionenwirkung nicht ausschalten. Die Versuche zur Deutung der Vorgänge und zur Feststellung der erfolgten optischen Umkehrung ließen mich auch die Hydroxylierung als „das Ergebnis des direkten Austausches der fraglichen Ionen“ (d. h. des Br⁻ und OH⁻-Ions) erwägen¹¹⁾, d. h. grundsätzlich eine Elektrolytnatur und Ionenspaltung auch für den Typus R₁R₂R₃C.Br als möglich annehmen. Dies löste nun den Plan zur allseitigen Prüfung der Elektrolytnatur von organischen und reaktionsfähigen Verbindungen überhaupt aus, es fragte sich nur: welches sind die geeigneten Lösungsmittel für eine solche Prüfung? Wasser und wasserähnliche Lösungsmittel schieden von vornherein aus, doch sollte ein genügendes Lösungsvermögen für organische Stoffe und eine ausreichende ionenspaltende Kraft auch das gesuchte Lösungsmittel charakterisieren. Meine Wahl fiel zuerst auf das flüssige Schwefeldioxyd als ein neues Lösungs- und Ionisierungsmittel¹²⁾, das zugleich chemisch „in-

^{6a)} W. Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie, Leipzig 1893, Bd. II, 1. Teil.

⁷⁾ P. Walden, B. **26**, 210 [1893].

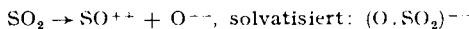
⁸⁾ P. Walden, B. **30**, 146 [1897].

⁹⁾ P. Walden, B. **29**, 133 [1896].

¹⁰⁾ E. Fischer, B. **39**, 2894 [1906]. ¹¹⁾ P. Walden, B. **32**, 1848 [1899].

¹²⁾ P. Walden, B. **32**, 2862 [1899]; s. a. Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **30**, 145 [1902].

different“, d. h. weder Säure noch Base war. Wenn OH_2 (Wasser) ein ionisierendes Medium kat' exochen ist, dann stand zu erwarten, daß das homologe Element Schwefel derselben Elementengruppe, mit Sauerstoff gepaart, als SO_2 auch ein Ionisator sein würde. So war es auch. Das flüssige Schwefeldioxyd SO_2 wies ein überraschendes Lösungsvermögen für anorganische Salze, wie für organische neutrale Verbindungen auf; die Lösungen der Salze ergaben beachtliche Werte der Molarleitfähigkeit bei 0° und zeigten bei der Verdünnung ein gleiches Verhalten wie die wäßrigen Elektrolytlösungen. Das Schwefeldioxyd besaß nun, ähnlich dem reinen Leitfähigkeitswasser, auch eine messbare Eigenleitfähigkeit, die trotz sorgfältiger Trocknung (mit P_2O_5) und Destillation nicht beseitigt werden konnte. Dies führte zur Annahme einer „Auto-Ionisation“ der sogenannten „indifferenten“ Lösungsmittel, z. B. für Schwefeldioxyd¹³⁾:

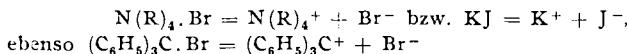


Weitere anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel wurden erschlossen¹⁴⁾, z. B. SOCl_2 , SO_2Cl_2 , $\text{SO}_2(\text{OH}) \cdot \text{Cl}$, $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$; POCl_3 , PCl_3 , PBr_3 ; AsCl_3 , AsBr_3 ; SbCl_3 .

Bei der Reindarstellung dieser neuen nichtwässrigen anorganischen Lösungsmittel ergab sich durchweg die Tatsache, daß dieselben auch selbstleitend und gewöhnlich um so bessere Ionisatoren für gelöste Salze waren, je mehr sie selbst zur Autoionisation neigten.

Die besondere Untersuchung galt den Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit der organischen Verbindungen in flüssigem Schwefeldioxyd (bei 0°). In Betracht kamen typische „Nichtelektrolyte“: Triphenylcarbinol, Triphenylmethylhalogenide, Dipentenhydrojodide, Carbonsäurechloride und -bromide, tertiäre aromatische Amine, Dimethylpyron usw., ferner das freie Radikal Triphenylmethyl, das elementare Jod, die Jodchloride, die Halogenverbindungen des Schwefels, Phosphors, Zinns usw.¹⁵⁾. Alle diese Stoffe erwiesen sich als „abnorme Elektrolyte“, d. h. entgegen der allgemeinen Annahme, wonach sie ihrer Konstitution nach „Nichtelektrolyte“ sein sollten, verhielten sie sich bei den Leitfähigkeitsmessungen wie typische starke Elektrolyte oder Halbelektrolyte. Im einzelnen ergab sich folgendes:

1) Triphenylmethylchlorid, insbesondere Triphenylmethylbromid ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{Br}$), zeigt das gleiche Verhalten wie die Salze KJ oder $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Br}$, — es kann also das an tertiären organischen Kohlenstoff gebundene Halogen ebenso leicht in den Ionenzustand übergehen, wie in typischen binären Salzen. Diese Ionisation entspricht formal der Gleichung:



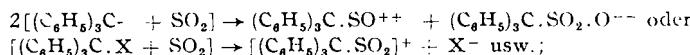
¹³⁾ P. Walden, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **30**, 156 [1902]; vergl. a. G. Jander, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **230**, 405 [1937]; Ztschr. physik. Chem. [A] **178**, 57 [1936].

¹⁴⁾ P. Walden, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **25**, 209 [1900], **29**, 371, 387 [1902]. „Sulfolyse“ durch H_2SO_4 .

¹⁵⁾ P. Walden, B. **35**, 2019 [1902]; Ztschr. physik. Chem. **43**, 385 [1903], **46**, 103 [1903]. Die Ionenspaltung von $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_4^+ + \text{Cl}^-$ ist nachher von T. M. Lowry (Journ. chem. Soc. London **1932**, 207), von W. Hückel (A. **540**, 250 [1939]; Angew. Chem. **53**, 50 [1940]) zur Deutung der Reaktionsvorgänge benutzt worden.

Das Triphenylcarbonium-Ion als Kation setzt eine Base Triphenylcarboniumhydroxyd $(C_6H_5)_3C \cdot OH$ und die zugehörigen Triphenylcarboniumsalze $(C_6H_5)_3C \cdot X$ voraus.

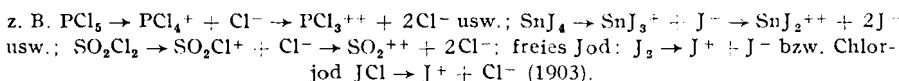
2) Die Lösungen von Triphenylmethylchlorid und -bromid sowie von Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ in Schwefeldioxyd sind gelb¹⁶⁾), was auf eine Solvatisierung hinweist, z. B.



3) Die Elektrolytnatur des $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ wird durch Komplexbildung erheblich gesteigert, so z. B. leitet in SO_2 die Verbindung $(C_6H_5)_3C \cdot Cl \cdot SnCl_4$ weit besser¹⁵⁾, als es nach dem additiven Schema sein sollte — die Zusammensetzung von schwächeren Elektrolyten oder Halbelektrolyten mit Neutralmolekülen führt zu starken Komplexsalzen¹⁷⁾ etwa $(C_6H_5)_3C \cdot Cl \cdot SnCl_4 \rightarrow (C_6H_5)_3C^+ + (Cl \cdot SnCl_4)^-$, bzw. Solvatisierung $\rightarrow [C_6H_5)_3C \cdot SO_2]^+$.

4) Die sogenannten „indifferenten“ Lösungsmittel mit einer meßbaren Eigenleitfähigkeit, die auf eine Auto-Ionisation schließen läßt, zeigen in Gemischen mit anderen Nichtelektrolyten eine mit der Zeit zunehmende Leitfähigkeit und Farbvertiefung: Entsprechend 3) gestattet dies den Rückschluß auf eine zeitliche¹⁸⁾ Komplexbildungsreaktion. Es war ganz allgemein für verschiedene Klassen und Typen von organischen Verbindungen — Nichelektrolyten (Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säurehalogeniden $R \cdot COX$, Estern, Alkyl- und Arylhalogeniden RX und ArX u. a.) der Nachweis erbracht, daß sie sowohl einer Eigen-Ionisation unterliegen, als auch in gewissen „indifferenten“ Lösungsmitteln eine erhöhte elektrolytische Dissoziation zeigen, mit anderen Worten: Auch typische organische Verbindungen müssen zu den schwachen bzw. mittelstarken Elektrolyten in nichtwäßrigen Lösungen gerechnet werden.

5) Ebenso erwiesen sich anorganische Halogenverbindungen, die zu Substitutionen benutzt werden oder als Komplexbildner dienen, sowie die Halogene (namentlich Jod) als schwache Elektrolyte, da sie im freien, wie im gelösten Zustande in SO_2 oder in $AsCl_3$ eine meßbare elektrolytische Leitfähigkeit besitzen, z. B. Phosphorpentachlorid oder -bromid, Zinntetrajodid, Sulfurylchlorid. Es wurden daher folgende Dissoziationsgleichungen als nächstliegend gegeben¹⁵⁾:



Damit konnte für die anorganischen Reaktionspartner sowie grundsätzlich auch für die organischen der Umsetzung unterliegenden Hydroxyl- und Halogenverbindungen (vergl. o. unter A und B) die Möglichkeit von Ionenreaktionen und Ionenbildung als dargetan gelten.

¹⁶⁾ Die Farbänderung der Alkalijodide und -rhodanide in SO_2 -Lösung hob P. Walden (B. **32**, 2863 [1899]) hervor; feste Solvate $KJ \cdot xSO_2$ wurden gefaßt und ihre Bildung untersucht (Ztschr. physik. Chem. **42**, 432 [1903]).

¹⁷⁾ Diese Steigerung des Elektrolytcharakters durch Komplexbildung organischer Körper ist besonders von H. Meerwein (A. **453**, 33, **455**, 227 [1927]) verwertet worden; vergl. a. W. Hückel, Fußn. 15; H. Ulich, G. Briegleb u. a.

6) Neben den etwa 20 anorganischen nichtwäßrigen Lösungsmitteln wurden weiterhin noch 13 Gruppen organischer flüssiger Verbindungen untersucht. Insgesamt wurden etwa ein halbes Hundert Flüssigkeiten sorgfältig gereinigt und der Prüfung auf ihre elektrolytische Leitfähigkeit unterworfen: In der Meistzahl der Fälle ergab die Messung ein Eigenleitvermögen (mit einem positiven Temperaturkoeffizienten), d. h. sie erwiesen sich als potentielle Halblektrolyte, mit einer Auto-Ionisation, und die mutmaßliche Art der Ionenbildung wurde für Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Nitrile, Nitroverbindungen, Säurechloride, Säureamide usw. entwickelt. Da nun alle diese Stoffe grundsätzlich zur Ionenbildung befähigt sind, bzw. eine Auto-Ionisation¹⁸⁾ aufweisen, so lag der Schluß nahe, daß auch bei organischen Stoffen die chemischen Reaktionen unter einer Beteiligung von Ionen verlaufen¹⁹⁾.

V) Die nächste Aufgabe bestand nun darin, die „dissoziierende Kraft“ der verschiedenartigen neuen Lösungsmittel auch typischen Elektrolyten gegenüber festzustellen, sowie die von W. Nernst für die Dissoziation maßgebende Dielektrizitätskonstante zu bestimmen.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten D. K. oder ϵ ergab eine Reihe neuer Zahlenwerte²⁰⁾, die insofern bemerkenswert waren, als sie erstmalig zeigten, daß es noch andere Lösungsmittel gibt, die eine ebenso große bzw. eine noch größere Dielektrizitätskonstante als das — eine Sonderstellung einnehmende — Wasser, besitzen, z. B.²¹⁾:

wasserfr.	H_2SO_4	HNO_3	$\text{HCO} \cdot \text{NH}_2$	HCN	$\left[\begin{array}{l} \text{HOH} \\ 80 \end{array} \right]$
$\epsilon:$	>90	>70	>80	>80	

Beim Vergleich der ϵ -Zahlenwerte der mehr als 50 Stoffe mit der chemischen Konstitution dieser Lösungsmittel trat der besondere Einfluß gewisser „negativierender“ Gruppen entgegen, es waren dies die Reste: $>\text{CO}$ (in Ketonen, Aldehyden), $-\text{OH}$ (in Alkoholen), $-\text{SCN}$ (in Rhodaniden), $-\text{CN}$ (in Nitrilen), $-\text{NO}_2$ (in Nitrokörpern), $>\text{SO}_2$ (in Schwefelsäure und Schwefelsäureestern), sie wurden als „dielektrophore“ Gruppen²⁰⁾ bezeichnet. In Verbindung mit dem Methylradikal stufen sie sich folgendermaßen ab:

Aceton	Aldehyd	Methanol	Methyl-rhodanid	Methyl-cyanid	Nitro-methan	Schwefel-säureester
$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array} \text{H}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{SCN}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$	$\text{SO}_2 \cdot (\text{OCH}_3)_2$
$\epsilon: 20.7$	21.1	32.5	35.9	35.8	38.2	46.5

¹⁸⁾ Über die neue Formulierung „Autoprotolyse“ vergl. Brönsted, Ztschr. physik. Chem. [A] **169**, 52, 74 [1934].

¹⁹⁾ P. Walden, Ztschr. physik. Chem. **43**, 390, **46**, 103 [1903]. Ähnliche Ansichten vertraten nachher: Ch. Prevost, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 194 [1931]; T. M. Lowry nahm (1925) auch für die Mutarotation eine Ionenbildung an.

²⁰⁾ P. Walden, Ztschr. physik. Chem. **46**, 173, 187 [1903], **70**, 584 [1906].

²¹⁾ Tatsächlich ergaben Messungen der Molarleitfähigkeit λ_v und λ_∞ große Werte des Dissoziationsgrades $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ für starke binäre Salze, z. B. in $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ als Ionisierungsmittel: P. Walden, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **29**, 383 [1902]; A. Hantzsch, Ztschr. physik. Chem. **61**, 293 [1908]; in wasserfreier Salpetersäure: P. Walden, Ztschr. angew. Chem. **37**, 390 [1924]; in Formamid: P. Walden, Bull. Acad. St. Petersburg **1911** (C. **1912** I, 122); in Blausäure: M. Centnerszwer, Ztschr. physik. Chem. **39**, 220 [1902].

Es sei erwähnt, daß dieser bestimmende Einfluß der chemischen Gruppen nachher auch bei der Bestimmung der Dipolmomente der ganzen Moleküle gefunden wurde.

Gleichzeitig wurden die ϵ -Werte für die ersten Glieder jeder homologen Reihe berechnet²⁰), z. B.

für	Formaldehyd	Rhodanwasserstoff	Cyanwasserstoff	Schwefelsäure
ϵ :	~72	~85	~86	~96

Damit war das eine Problem gelöst, nämlich die Zahl und chemische Natur der organischen und anorganischen Lösungsmittel ganz erheblich erweitert worden; gleichzeitig führte diese Erweiterung auch zur exakten Ermittelung neuer physikalischer Konstanten dieser Medien, und aus der Bestimmung der elektrolytischen Eigenleitfähigkeit bzw. Auto-Ionisation folgte zwangsläufig, daß der Begriff der sogenannten „indifferenten“ Lösungsmittel oder „Isolatoren“ eine grundsätzliche Änderung erfahren mußte, ebenso aber auch die Vorstellung über das Wesen der chemischen Valenzkräfte und der Substitutionsvorgänge von organischen Verbindungen. Einerseits mündete diese Entwicklung in die modernen Begriffe der polaren und unpolaren Valenz (mit der Elektronenverteilung) ein, andererseits führte sie zur erhöhten Beachtung und Erforschung der Rolle der Lösungsmittel überhaupt sowie in der chemischen Kinetik im besonderen.

Nachfolgend geben wir einen Überblick über die verschiedenartigen Einflußgebiete der Lösungsmittel, namentlich unter Bezugnahme auf die Änderungen des Molekularzustandes der gelösten Stoffe.

VI) 1) Es gibt keine „indifferenten“ Lösungsmittel, und schon der Vorgang der Bildung einer homogenen flüssigen Lösung oder Mischung zweier verschieden zusammengesetzter Stoffe bedeutet einen mehr oder weniger tiefen Eingriff in den Zustand der Moleküle beider Lösungskomponenten.

2) Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen von Lösungsmittel und Gelöstem kann sich äußern: in intramolekularen Änderungen der Moleküle jedes einzelnen Bestandteils sowie in intermolekularen Änderungen, die sowohl jeden Lösungsgenossen getrennt als auch beide untereinander betreffen.

3) Diese Änderungen werden durch das Wechselspiel der chemischen Nebenvalenzen, der van der Waalschen Kräfte sowie der Dipolkräfte hervorgerufen und äußern sich in folgenden Erscheinungen:

a) In der Polymerie bzw. Assoziation der gelösten Moleküle: das osmotisch ermittelte Molekulargewicht ist größer als das theoretische und nähert sich dem letzteren mit abnehmender Konzentration; solches ergab sich für typische organische Stoffe wie auch für typische binäre Ammoniumsalze; die letzteren, z. B. Tetraamylammoniumjodid $N(C_6H_{11})_4 \cdot J$, zeigten in den Medien mit kleinsten ϵ -Werten (oder mit dem Dipolmoment = 0) ein Mol.-Gew. ∞ , d. h. ein Verhalten von typischen Kolloiden, während in Ionisatoren das normale Verhalten bestand²²);

²²⁾ Vergl. die Molekulargrößenbestimmungen an organischen Verbindungen von E. Beckmann (seit 1888), K. Auwers bzw. W. Hückel, Ztschr. physik. Chem. [A] 186, 167 [1940], sowie an Salzen von A. Hantzsch, insbesondere P. Walden: Zusammenfassung Ztschr. physik. Chem. 94, 354 [1920], und die Monographie: Molekulargrößen von Elektrolyten. Dresden 1923.

- b) in der Solvatation: Hydrate, Alkoholate, Acetonate, Ätherate usw.;
- c) in der Tautomerisation, z. B. Enol-Keto-Umlagerung, Isonitro- in Nitrokörper^{22a)};
- d) in der *cis-trans*-Umlagerung von Carbonsäuren²³⁾;
- e) in der Mutarotation der Zucker- und Campherarten, α - in β -Form, *cis*- in *trans*- bzw. Enol- in Keto-Form²⁴⁾;
- f) Umlagerung der *l*-Acetochlorglucose in die *d*-Form²⁵⁾;
- g) Umlagerung von Camphenhydrochlorid in Isobornylchlorid²⁶⁾;
- h) Umlagerung der Hydrazone, α - in β -Form²⁷⁾ (niedrigschmelzende lösliche α -Form in die β -Form);
- i) Beckmannsche Umlagerung (Ketoxim in Amin)²⁸⁾;
- k) Racemisierung (Autoracemierung)²⁹⁾;
- l) optisches Drehungsvermögen³⁰⁾;
- m) Verschiebung des optischen Schwerpunkts³¹⁾.

In den unter c) bis m) angeführten Fällen erfolgt die Umlagerung langsam in Lösungsmitteln mit kleinen Diel.-Konstanten, z. B. in Hexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Chloroform u. ä., schnell in den Medien mit erheblichen Dielektr.-Konst.-Werten oder Dipolmomenten, z. B. Methanol, Acetonitril, Nitromethan \rightarrow Wasser.

n) In der elektrolytischen Ionenspaltung der typischen starken und schwächeren Elektrolyte, hierbei können typische und in Wasser gleich starke Elektrolyte durch entsprechende Lösungsmittel in starke und schwache bzw. Nichtelektrolyte unterschieden werden, z. B. die tetra-, tri-, di- und mono-alkylierten Ammoniumsalze³²⁾.

^{22a)} Vergl. Fußn. 3—5.

²³⁾ Aconitsäuren, R. Malachowski, B. **61**, 2521 [1928], Glutaconsäuren, R. Malachowski, B. **62**, 1323 [1929].

²⁴⁾ Zuckerarten: T. M. Lowry, Journ. chem. Soc. London **127**, 1395, 2883 [1925], **1926**, 1938; Benzoylcampher (Enol- in Ketoform): C. **1931** II, 2007; Bonhoeffer, Ztschr. physik. Chem. [A] **169**, 114 [1934].

²⁵⁾ H. H. Schlubach, B. **61**, 288 [1928].

²⁶⁾ H. Meerwein, B. **55**, 2507 [1922]; A. **435**, 207 [1927].

²⁷⁾ E. Bamberger u. O. Schmidt, B. **34**, 2001 [1901].

²⁸⁾ A. W. Chapman, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1550, ähnlich der Enol-Ketoisomerisation.

²⁹⁾ P. Walden, B. **38**, 403 [1905], Optische Umkehrerscheinungen, S. 165 [1919]; E. Wedekind, B. **61**, 1364, 2471 [1928]; Th. Wagner-Jauregg, Monatsh. Chem. **53/54**, 801 [1929]; H. Meerwein, A. **435**, 207 [1924]; K. Bodendorf, A. **516**, 9 [1935].

³⁰⁾ P. Walden, B. **38**, 390 [1905]; Monatsh. Chem. **53/54**, 14 [1929]; H. G. Rule, Journ. chem. Soc. London **1931**, 674, **1933**, 1217, **1937**, 145; B. K. Singh u. B. Bhaduri, C. **1940** I, 2779: Parallelismus zwischen Drehungsvermögen und den ϵ -Werten bzw. Dipolmomenten der Lösungsmittel sowie dem Lichtbrechungsvermögen, modifiziert durch Solvatation und Assoziation; vergl. a. W. Hückel, A. **549**, 129 [1941]. Bemerkenswert ist das Verhalten des Crocins, das je nach dem Solvens optisch inaktiv oder sehr stark rechtsdrehend (kolloidal) ist: R. Kuhn, Kolloid-Ztschr. **100**, 136 [1942].

³¹⁾ G. Scheibe, B. **59**, 2618 usw. [1926], **60**, 1406 [1927]; vergl. a. Angew. Chem. **50**, 215 [1937], **52**, 631 [1939].

³²⁾ P. Walden, Ztschr. physik. Chem. **153**, 42 [1931], **162**, 15, 27 [1932], **165**, 35 [1933], **163**, 278, 287 [1932].

Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_{1000}}{\lambda_\infty}$ bei der Verdünnung $v = 1000 \text{ l}$; $t = 25^\circ$.				
Lösungsmittel	Wasser	CH ₃ .OH	C ₆ H ₅ .OH	C ₂ H ₄ Cl ₂
Dielektr.-Konstante ϵ . . .	79	33	11 (50°)	10
Dipolmoment 10 ¹⁸ . μ . . .	1.8	1.7	1.55	1.8
Salz N(C ₂ H ₅) ₄ .J	$\alpha = 0.956$	0.933	0.403	~0.35
Salz N(C ₂ H ₅) ₂ H ₂ .Cl . . .	$\alpha = 0.928$	0.901	>0	~0
Lösungsmittel	CH ₃ .CN	CH ₃ .NO ₂	C ₆ H ₅ .NO ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{CO} \quad \text{CH}_3 \diagdown \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Dielektr.-Konstante ϵ . . .	36.5	39	34.5	21 18
Dipolmoment 10 ¹⁸ . μ . . .	3.1—3.8	3.78	3.7	2.7 2.8
Salz N(C ₂ H ₅) ₄ .J	$\alpha = 0.932$	0.927	0.922	0.84 0.84
Salz N(C ₂ H ₅) ₂ H ₂ .Cl . . .	$\alpha = 0.234$	0.17	0.020	0.08 0.02

Gleichzeitig erkennen wir die besondere Rolle der Phenylgruppe in den Ionisierungsmitteln mit dem hohen Dipolmoment ~ 3.7, bzw. 2.7, gegenüber dem Diäthylammoniumchlorid: der Ersatz der CH₃-Gruppe durch die C₆H₅-Gruppe verringert den α -Wert dieses in H₂O und CH₃.OH starken (polaren) Salzes und macht es zu einem schwachen Elektrolyten.

Andererseits können organische Nichtelektrolyte in entsprechenden Lösungsmitteln in starke Elektrolyte umgewandelt werden, z. B. in SO₂³³⁾ oder aromatische Nitrokohlenwasserstoffe in Hydrazin³⁴⁾; in dem einen Fall können heteropolare Bindungen in schlechten Ionisatoren scheinbar in unpolare Bindungen umgeformt, im anderen Fall aber unpolare in polare Bindungen umgewandelt werden;

- o) in der Salzbildung, z. B. N(C₂H₅)₃ + C₂H₅J = N(C₂H₅)₄.J³⁵⁾;
- p) in der Solyolyse, z. B. von Molekularverbindungen³⁶⁾;
- q) in der Komplexsalzbildung³⁷⁾;
- r) in der Cyclisation³⁸⁾, Ansteigen von Benzol < Alkohol < Wasser.

Im allgemeinen lässt sich folgendes aussagen: Die Lösungsmittel mit den geringsten Dielektrizitätskonstanten ϵ (bzw. mit den Dipolmomenten ≥ 0) konservieren die assoziierten (polymerisierten) Moleküle, die Enolformen und die *cis*-Konfigurationen bzw. begünstigen den Übergang aus den Keto- und *trans*-Modifikationen in die Enol- und *cis*-Formen oder der β - in die α -Formen (etwa bei Hydrazonen, Zuckern, Campherderivaten). Die Lösungsmittel mit erheblichen ϵ -Werten (bzw. erheblichen Dipolmomenten) und den charakteristischen „Dielektrophoren“-Gruppen wirken umgekehrt und beschleunigen die Verschiebung der Gleichgewichte nach der tautomeren Form mit geringerem Dipolmoment. Erhöhung der Temperatur sowie Alkalispuren wirken meist gleichsinnig ketisierend wie die genannten polaren Medien, und ein ähnlicher Einfluß gilt auch für die Racemisierung. Nimmt man diese

³³⁾ Vergl. Fußn. 13, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **30**, 156 [1902].

³⁴⁾ P. Walden, Ztschr. physik. Chem. [A] **168**, 419 [1934].

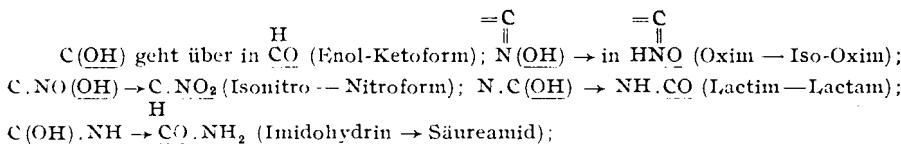
³⁵⁾ N. Menschutkin, Ztschr. physik. Chem. **6**, 41 [1890]; P. Walden, Chem.-Ztg. **31**, 904 [1907]; Riv. di Sc. **1**, Nr. 4 [1907]; vergl. a. H. G. Grimm, Ztschr. physik. Chem. [B] **13**, 301 [1931].

³⁶⁾ P. Walden, Ztschr. physik. Chem. **94**, 345 usw. [1920].

³⁷⁾ Vergl. Fußn. 17.

³⁸⁾ A. Lüttringhaus, B. **72**, 887, 908 [1939], **73**, 137 [1940].

katalytische Wirkung der Lösungsmittel als allgemein gültig an, so kann man folgern, daß in labilen Systemen stets die gleiche intramolekulare Umlagerung durch die gleichen physikalischen Faktoren (chemische Natur und dielektrische Eigenschaften der Lösungsmittel) bewirkt wird; in ersichtlicher Weise werden hierbei zwei Vorgänge bevorzugt, und zwar erstens die Übergänge, die mit einer Abwanderung eines Wasserstoffatoms (Protons) aus der Hydroxylgruppe verbunden sind:



und zweitens, eine geometrische Umlagerung aus der *cis*- in die *trans*-Form.

Hiernach sollte man auch die Fälle, die als α - und β -Isomeren bei Hydrazonen, Zuckern, Campherderivaten mit Mutarotation bekannt sind, einer der beiden Umwandlungsarten unterordnen. Auf die Tautomerie der Säureamide und der Cyansäure angewandt, wären in den Lösungsmitteln mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten (z. B. Benzol, Chloroform) die zur Assoziation neigenden Hydroxyl-(Isoamid-)Formen der Säureamide $\text{R}:\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{NH}^{39})^{40}$ sowie der Cyansäure $\text{N}:\text{C}(\text{OH})$ begünstigt⁴⁰.

Zu berücksichtigen wäre neben der Natur der Lösungsmittel und neben der Temperatur auch das Alter der isomerisierbaren Stoffe, da die Umwandlungen zum Gleichgewicht auch freiwillig und von Stoff zu Stoff mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen. Physikalische Beobachtungen und chemische Umsetzungen in den Lösungsmitteln mit geringen ϵ -Werten haben neben diesen Faktoren auch die in größeren Konzentrationen auftretenden, assoziierten Moleküle zu berücksichtigen, dann ist auch an die in großen Konzentrationen in Erscheinung tretende Solvatation zu erinnern sowie an die Polarisierbarkeit oder Deformierbarkeit der Moleküle, was auf Sinn und Verlauf der Reaktion wirken kann. Welchen Einfluß die Konzen-

³⁹⁾ Devoto (C. 1933 II, 3394) hat aus Dipolmessungen und Poremski (Compt. rend. Acad. Sciences 208, 2073 [1939]) aus dem Raman-Spektrum auf die Isoamidform in nichtpolaren Medien geschlossen.

⁴⁰⁾ Birckenbach u. Goubeau (B. 67, 1420 [1934], 68, 912 [1935]) gelangten aus chemischen Versuchen und auf Grund des Raman-Spektrums der Cyansäure zu dem Schluß, daß bei rein homöopolarer Bindung in Säure und Estern die Ketoimidform auftritt; das Quecksilbercyanat $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ wird aber beim Umlenkristallisieren aus heißem Wasser in die Isonitril-(Keto-) Form $\text{Hg}(\text{N.CO})_2$ übergeführt (B. 68, 896 [1935]).

Diesem Grundsatz zufolge sollte in den Lösungsmitteln mit kleinen ϵ -Werten das vorwaltende Gleichgewicht mit der OH-Gruppe auch für die folgenden Stoffe gelten: Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N}(\text{OH})$ neben $\text{H}_3\text{N}:\text{O}$; Nitramid $\text{HN}:\text{NO}(\text{OH})$ neben $\text{H}_2\text{N}.\text{NO}_2$; Formamid $:\text{C}(\text{OH}).\text{NH}_2$ und $\text{HC}(\text{OH}):\text{NH}$ neben HCO.NH_2 ; ähnlich sollte man auch für α -Oxy-pyridin die Form $-\text{N}:\text{C}(\text{OH})$ neben dem Pyridon $\text{N} \text{---} \text{C}(\text{O})$ erwarten.

Nach K. H. Meyer (B. 45, 2849 [1913]) ruft der Benzoylrest eine höhere Tendenz zur Iaolisierung hervor als der Acetylrest (vergl. a. oben unter n), hiernach sollte Benzamid bevorzugt in der assoziierten Hydroxyl-Form $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{NH}(\text{OH})$ auftreten. Vergl. a. F. Arndt u. Eistert, B. 71, 2040 [1938]; Ley, B. 72, 192 [1939].

tration auf chemische Vorgänge bzw. den Sinn von Substitutionen ausüben kann, ist z. B. aus dem sterischen Gegensatz bei der „Waldenschen Umkehrung“ ersichtlich, wobei aus (—)-Halogenbernsteinsäure bei ungünstiger Menge von Ag_2O die (—)-Äpfelsäure, beim Überschuß von Ag_2O jedoch (+)-Äpfelsäure entstand⁴¹⁾ und bei der Cyclisation war der günstige Verlauf bedingt durch eine hohe Verdünnung (K. Ziegler⁴²⁾).

Die vielgestaltige katalytische Wirkung der flüssigen nichtwässrigen Lösungsmittel legt die Frage nahe, inwiefern bestimmte chemische Gruppen und der chemische Charakter (ob salzartig, säure- oder basenbildend) spezifische katalytische Reaktionen auslösen könnten, etwa ähnlich den festen Katalysatoren? Andererseits besteht zwischen flüssigen und festen Katalysatoren eine gewisse Übereinstimmung hinsichtlich der besonders verstärkten Wirkung der Mischkatalysatoren, zeigen doch z. B. bei den Mutarotationserscheinungen flüssige Gemische eine mehr als 600-fache Steigerung gegenüber dem additiven Schema (T. M. Lowry, 1925). Die eingehende physiko-chemische Untersuchung solcher flüssigen Gemische mit maximaler Wirkung dürfte auch für präparative Zwecke von Bedeutung sein, wie denn überhaupt neben der Reaktionsbeschleunigung auch die Frage der Lenkung der chemischen Vorgänge und Gleichgewichte durch die entsprechend gewählten Lösungsmittel oder Gemische derselben Beachtung und Bearbeitung finden sollte.

260. Heinrich Remy und Walter Meins: Dampfdruckmessungen an dem System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Hansische Universität.]

(Eingegangen am 17. November 1942.)

Trägt man die Beträge der durch Wasser oder durch Kalilauge erfolgenden Absorption von Schwefelsäurenebeln, die durch Abblasen von SO_3 -Dämpfen aus Oleum und anschließende Sättigung mit Wasserdampf erzeugt sind, in Abhängigkeit von der SO_3 -Konzentration des Oleums auf, so erhält man, wie H. Remy und C. Behre¹⁾ fanden, eine Kurve, die bei einer Konzentration, die ungefähr der Zusammensetzung der Pyroschwefelsäure entspricht, eine nach unten gerichtete scharfe Spitze aufweist. H. Wilke²⁾ stellte fest, daß in der Kurve, welche die Abhängigkeit der Teilchenradien der Schwefelsäurenebel von der Konzentration des zu ihrer Erzeugung verwendeten Oleums wiedergibt, gleichfalls bei der der Pyroschwefelsäure entsprechenden Konzentration, d. h. bei einem Gehalt von 45% „freiem SO_3 “, eine Spitze nach unten auftritt. Beim Vergleich der die Agglomerationsgeschwindigkeit der Nebelteilchen zum Ausdruck bringenden Sedimentationskurven fand er außer bei einem SO_3 -Gehalt von 45% auch eine Anomalie bei einem solchen zwischen 71 und 81% „freiem SO_3 “. Das Oleum, das bei den Messungen von Remy, Behre und Wilke zur Erzeugung der Nebel diente, hatte eine Temperatur von 20°. Es wurde immer in flüssigem Zustand verwandt, lag also bei den Konzentrationen, bei denen es Schmelzpunkte oberhalb 20° aufweist, in unter-

⁴¹⁾ W. Bancroft, Journ. physic. Chem. **35**, 2508 [1931].

⁴²⁾ K. Ziegler, A. **522**, 155 [1937]; B. **67** [A] 146 [1934].

¹⁾ Kolloid-Ztschr. **71**, 129 [1935]; vergl. auch Chem.-Ztg. **59**, 465 [1935].

²⁾ Dissertat. Hamburg 1938 (D 18).