

Wir hatten nun in der ursprünglichen Annahme, dass die Aufspaltung des Tetrahydroisochinolinringes durch Wasserstoffsuperoxyd an derselben Stelle vor sich ginge, wie bei der obigen Bamberger'schen Oxydation, erwartet, durch weitere Oxydation des Benzoylaminomethylphenylacetaldehyds ebenfalls zu der Bamberger'schen Säure zu kommen; das war aber nicht der Fall. Bei wiederholten Versuchen spaltete sich stets nur Benzoëssäure ab, die gewünschte Säure war nicht zu erhalten. Um diesen ungewöhnlichen Reactionsverlauf zu erklären, haben wir vorläufig angenommen, dass die Aufspaltung des Tetrahydroisochinolinringes durch Wasserstoffsuperoxyd an einer anderen Stelle wie bei Bamberger's Versuchen sich vollzieht, und wir haben aus diesem Grunde dem Aminomethylphenylacetaldehyd die in vorstehender Untersuchung angegebene Formel beigelegt. Weitere Versuche hierüber sind noch im Gange.

Organ. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule, Berlin.

### 396. H. Ley: Ueber die hydrolytische Dissociation.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Durch mehrere Publicationen verwandten Inhalts, besonders durch die Arbeiten von Long<sup>1)</sup>, sehe ich mich veranlasst, im Folgenden einen ganz vorläufigen Bericht eines Theils meiner Versuche über Hydrolyse zu geben, um den Plan meiner schon vor länger als Jahresfrist begonnenen Untersuchung über diesen Gegenstand anzudeuten.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation führt die Erscheinung der Hydrolyse gewisser Salze auf eine Wirkung des Wassers als Elektrolyt zurück, indem die Ionen des Wassers  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  mit den betreffenden Ionen des Salzes in Wechselwirkung treten und so eine Spaltung des Salzes in Säure und Basis bedingen. Je nach der Natur der Spaltstücke werden entweder H- oder OH-Ionen in grösserer Menge gebildet, die Reaction des Salzes wird entweder sauer oder alkalisch werden. Bei vielen Salzen geht die Wirkung der Ionen des Wassers nicht bis zur völligen Spaltung in Säure und Basis, sondern es bilden sich häufig Zwischenproducte, wie wir dieses bei  $\text{BiCl}_3$  oder  $\text{SbCl}_3$  direct beobachten können. Es ist sogar wahrscheinlich, dass auch bei anderen Salzen, welche die Erscheinung der Hydrolyse in merklichem Grade zeigen, z. B.  $\text{AlCl}_3$ , derartige Salze,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 950 u. 1097 Ref.

wie  $\text{AlCl}_2(\text{OH})$  oder  $\text{AlCl}(\text{OH})_2$ , als nächste Producte der Hydrolyse auftreten.

Ausser der erwähnten, zuerst wohl von Ostwald entwickelten Ansicht über das Zustandekommen der Hydrolyse sind in dieses Gebiet fallende Erscheinungen noch in anderer Weise gedeutet worden. So führt z. B. Werner<sup>1)</sup> auf Grund seiner Ansichten über die Molekülverbindungen die saure Reaction der  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen auf ein in der wässrigen Lösung befindliches Hydrat vom Charakter einer Säure zurück, welches elektrolytisch in die beiden Ionen  $\text{Cl} > \text{Cu} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix}$  und  $\text{H}^+$  dissociirt sein soll, eine Ansicht, welche natürlich auf andere, sauer reagirende Metallsalze übertragen werden kann. Ob diese Auffassung zur Erklärung der hydrolytischen Dissociation einen Vorzug gegenüber der alten Theorie bietet, wird erst durch eingehende Untersuchungen zu beweisen sein.

Mit der Absicht, unsere Kenntnisse über die Natur mancher Salze in wässriger Lösung zu erweitern und jene beiden für den Vorgang aufgestellten Theorien zu prüfen, habe ich begonnen, die Hydrolyse anorganischer Salze zu untersuchen und bei der Messung in erster Linie stark verdünnte Lösungen berücksichtigt, einmal, weil der Process hier besonders hervortritt, dann, um die Hydrolyse mit anderen, besonders in verdünnten Lösungen beobachteten Erscheinungen vergleichen zu können.

Zur Messung der Hydrolyse wurde die invertirende Wirkung der durch den Process abgespaltenen H-Ionen auf Rohrzucker benutzt, doch soll in einigen Fällen noch eine andere Methode in Anwendung kommen, um so beide von einander unabhängig gewonnenen Zahlen vergleichen zu können.

Wegen der geringfügigen Anzahl der H-Ionen, welche in allen Fällen zu messen waren, wurde die Inversion des Rohrzuckers bei höherer Temperatur, bei  $100^\circ$ , vorgenommen, und zwar im Wesentlichen nach der von Trevor<sup>2)</sup> für diese Temperatur ausgearbeiteten Methode. Aus der Inversionsconstante  $k$  ergibt sich die Menge der hydrolytisch abgespaltenen Säure in Procenten  $p$  ausgedrückt:

$$p = \frac{k \cdot 100 \cdot v}{17.92},$$

wo  $v$  die Anzahl von Litern angiebt, in welchen 1 Gramm-Aequivalent des Salzes gelöst ist. 17.92 ist der Werth  $k \cdot v$  für verdünnte Salzsäure, d. i. für H-Ionen von der Verdünnung  $v$ .

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie 9, 408.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 321.

Bei Aluminiumchlorid wurden folgende Werthe erhalten:

v	k	p	v	k	p
32	0.0490	8.8	256	0.0201	28.7
64	0.0387	13.8	512	0.0146	41.8
128	0.0281	20.1			

Aus denselben ist ersichtlich, dass die Hydrolyse mit der Verdünnung stark zunimmt und bei der grössten untersuchten Verdünnung 512 einen beträchtlichen Grad aufweist.

Aluminiumsulfat lieferte bei entsprechenden Verdünnungen kleinere Constanten, z. B. bei

$$v = 128 : k = 0.0157,$$

$$v = 256 : k = 0.0122.$$

Aus den Zahlen scheint hervorzugehen, dass die Hydrolyse beim Sulfat eine geringere ist. Ganz das gleiche Verhältniss scheint zwischen dem Chlorid und Sulfat des Zinks zu bestehen, wofür auch andere Erscheinungen sprechen.

Von anderen bisher untersuchten Salzen erwähne ich noch Bleichlorid, welches mit der Zeit nicht unbeträchtlich steigende Werthe für k ergab. Der bei einer Verdünnung 100 nach 68' zuerst beobachtete k-Werth = 0.001 entspricht einer Hydrolyse von etwa 0.6 pCt.

Kupferchlorid, welches bei gleicher Verdünnung stärkere Hydrolyse aufweist, lieferte ebenfalls mit der Zeit stark zunehmende Werthe für k. Die Ursachen dieser Erscheinungen sollen noch genauer studirt werden.

Zinksulfat zeigt nach meinen Versuchen einen äusserst geringen Grad der Hydrolyse. Bei der Verdünnung 16 wurde als Constante 0.00028 erhalten, welcher einer Hydrolyse von 0.03 pCt. entspräche. (Wegen der Kleinheit der zu beobachtenden Drehungswinkel haftet diesen Zahlen allerdings schon eine ziemliche Unsicherheit an.) Die Lösung des Zinksulfats angewandter Concentration reagirt auf Lakmus (und zwar als empfindliche Lakmustinctur benutzt) schwach, aber dennoch deutlich erkennbar sauer. Trotz der geringen Mengen der im Zinksulfat enthaltenen, durch die Hydrolyse erzeugten H-Ionen erweist sich die Indicatorreaction als eine äusserst empfindliche.

Bei der Untersuchung von Quecksilberchlorid erwies sich die Inversionsmethode in der vorhin erwähnten Gestalt als nicht anwendbar in Folge der reducirenden Eigenschaften des Rohrzuckers. Zur Festsetzung eines möglichen oberen Grenzwertes der Hydrolyse beim Quecksilberchlorid gelangt man durch folgende Ueberlegung:

Nach den in der Literatur <sup>1)</sup> verbreiteten Angaben ist die Leitfähigkeit von Sublimatlösungen äusserst gering, und könnte man daran denken, dass die Lösung zum weitaus grössten Theile der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure ihre Leitfähigkeit verdanke. Ich habe nun die äquivalente Leitfähigkeit von  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen bei der Verdünnung 16 beginnend und nach ganzen Potenzen von 2 aufsteigend ermittelt. Aus den so gefundenen Werthen berechnet sich jener obere Grenzwert folgendermaassen: Unter der gemachten Annahme ist die hydrolytisch abgespaltene Salzsäure bei ihrer grossen Verdünnung als vollständig dissociirt anzusehen,  $\lambda_\infty$  für  $\text{HCl}$  (bei  $25^\circ$ ) wurde zu 383 in Rechnung gebracht. Hieraus berechnet sich die Verdünnung  $V$  der Salzsäure, welche unter der genannten Annahme in der Sublimatlösung vorhanden ist, zu:  $\lambda_\infty = \frac{383}{s}$ ;  $s$  bedeutet die spezifische Leitfähigkeit des  $\text{HgCl}_2$ .

Hat man für eine bestimmte Verdünnung  $v$  den Werth für  $s$  ermittelt, so ergibt sich aus beiden Daten der Procentgehalt der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure zu  $p = \frac{100 \cdot v}{V}$ .

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Sublimatlösungen geschah nach Kohlrausch's Methode unter Benutzung des für physikalisch-chemische Zwecke gebräuchlichen Widerstandsgefässes nach Arrhenius mit platinirten Elektroden <sup>2)</sup>. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$v$	$\lambda$	$V$	$p$	$v$	$\lambda$	$V$	$p$
16	1.09	5616	0.29	128	3.99	12274	1.04
32	1.66	7370	0.43	256	6.32	15514	1.64
64	2.55	9628	0.66				

Es möge wiederholt werden, dass jene Zahlen für  $p$  sicher zu hoch sind, da sie unter der Annahme erhalten wurden, dass die eigene Leitfähigkeit des Quecksilberchlorids gegenüber derjenigen der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure zu vernachlässigen ist. Wohl aber sind jene Werthe zur Orientirung geeignet, indem aus ihnen hervorgeht, dass die Hydrolyse bei Sublimatlösungen eine nur geringfügige sein kann, bedeutend geringer z. B., als die des  $\text{KCN}$ , für welches Schields bei der Verdünnung 50 eine Hydrolyse von 2.3 pCt. ermittelte.

<sup>1)</sup> Z. B. in Dammer's Handbuch der anorg. Chemie.

<sup>2)</sup> Hierbei treten jedoch, anscheinend theilweise veranlasst durch die Wirkung des fein vertheilten Platins, störende Nebenwirkungen auf, weshalb die Bestimmungen auch mit blanken Elektroden wiederholt wurden. Die mit blanken Elektroden erhaltenen Zahlen sind durchweg etwas kleiner; hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

Ich habe sodann begonnen, den Einfluss von Neutralsalzen auf die Hydrolyse zu studiren und den speciellen Fall des Aluminiumchlorids bei Gegenwart von Chlorkalium untersucht.

Auf Grund der Theorie lässt sich vorhersagen, dass durch die Vergrößerung der Concentration der Chlor-Ionen sowohl die elektrolytische Dissociation des Aluminiumchlorids als auch diejenige der durch die Hydrolyse abgespaltenen Salzsäure, d. h. die hydrolytische Dissociation zurückgehen muss. Letzteres lässt sich durch den Versuch direct nachweisen: Es wurde einerseits die Inversionsconstante einer  $\text{AlCl}_3$ -Lösung von der Verdünnung 256 ermittelt, andererseits diejenige einer Lösung derselben Concentration, welche aber noch einen Zusatz von Kaliumchlorid von der Verdünnung 12.8 erhalten hatte, sodass sich die äquivalenten Concentrationen von  $\text{AlCl}_3$  und Kaliumchlorids wie 1:20 verhielten.

Die Lösung von  $\text{AlCl}_3$  lieferte nun in annähernder Uebereinstimmung mit dem früheren Versuche  $k = 0.0185$ . Der Zusatz des Kaliumchlorids liess die Constante auf 0.0143 fallen.

Mit einem Zurückgang der Hydrolyse bei Salzlösungen scheinen noch andere Thatsachen in Beziehung zu stehen. So ist bekannt, dass eine Sublimatlösung durch Zusatz von Kochsalz neutral wird, was bis jetzt durch die Bildung eines Doppelsalzes erklärt wurde. Auch hier lässt sich der Vorgang ungezwungen als ein in Folge des Zusatzes von Neutralsalz bewirkter Zurückgang der Hydrolyse deuten, zumal hier der Betrag der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure, wie vorhin nachgewiesen, ein nur geringer sein kann. Dieselbe Erscheinung beobachtet man, wie ich fand, bei Bleilösungen. Eine Lösung von Bleichlorid verliert ihre gegen Lakmus deutlich saure Reaction, wenn sie mit Chlornatrium oder Chlorkalium versetzt wird. Allgemein scheint die saure Reaction von Metallsalzen durch Neutralsalze aufgehoben zu werden, wenn erstere wie Quecksilberchlorid oder Bleichlorid nur schwach hydrolytisch gespalten sind; hierüber sollen noch genauere Versuche und Rechnungen angestellt werden.

Ich werde die Untersuchung in den angedeuteten Richtungen fortsetzen, speciell auch den Einfluss der Temperatur auf die Hydrolyse ermitteln und die Resultate im Zusammenhange in der Zeitschrift für physikalische Chemie mittheilen.