

455. A. Hantzsch und E. Dollfus: Berichtigung zur Ammoniakreaction.

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

In unserer Arbeit »Charakteristik von Pseudosäuren durch die Ammoniakreaction¹⁾« haben wir eine Methode beschrieben, um die zwischen trockenem Ammoniak und sehr schwachen, echten (phenol-ähnlichen) Säuren stattfindende partielle Salzbildung, d. i. den Umfang des Gleichgewichts



unter bestimmten Bedingungen annähernd zu ermitteln. Man geht von einer bekannten Lösung in Benzol (oder Toluol) aus, schüttelt ein bestimmtes Volum derselben mit einem bestimmten Luftvolum, bestimmt die in die Luft übergegangene Menge Ammoniak (a) und die im Benzol zurückbleibende Menge (b); wiederholt hierauf den Versuch unter gleichen Umständen bei Gegenwart der betreffenden, schwachen Säure, und ermittelt aus der Veränderung der Vertheilung bzw. aus dem Mehrbetrag des im Benzol durch die schwache Säure zurückgehaltenen Ammoniaks den Umfang der Salzbildung. Dabei ist uns jedoch ein Fehler untergelaufen, auf den uns Hr. P. Jacobson freundlichst aufmerksam gemacht hat, und den wir hierdurch mit seiner Einwilligung unter Abstattung unseres besten Dankes berichtigen; es ist nämlich nicht, wie dies von uns irrtümlich geschehen, der Mehrbetrag des im Benzol durch die Säure fixirten Ammoniaks direct dem durch Salzbildung verbrauchten Ammoniak gleich zu setzen; vielmehr ist zu berücksichtigen, dass durch die Salzbildung die Menge [des freien Ammoniaks geringer und dadurch wieder die absolute Menge des vom Benzol durch physikalische Absorption gelösten Ammoniak beeinflusst wird. Man hat im letzteren Falle dreierlei Zustände des Ammoniaks zu unterscheiden: 1. physikalisch absorbirt in der Luft (A); 2. physikalisch absorbirt im Benzol (B); 3. chemisch absorbirt (als Salz) im Benzol (C). Da nun der Vertheilungscoefficient des freien Ammoniaks zwischen Luft und Benzol constant bleiben muss:

$$a : b = A : B,$$

so ist nach dieser Proportion zuerst B, und erst aus B die als Salz gebundene Ammoniakmenge C zu bestimmen. Letztere ist danach beträchtlich grösser, als nach der früheren unrichtigen Berechnung, und ergibt unter Correctur der l. c. S. 240 und 242 angegebenen Zahlen für die

¹⁾ Diese Berichte 35, 3234 [1902].

Salzbildung von Thymol	bei 0° nicht	15.6 pCt., sondern	23.2 pCt.
» » »	» 17° »	11.2 » »	15.4 »
» » »	» 35° »	7.1 » »	9.9 »
» von Pseudocumol	» 17° »	8.6 » »	11.2 »
» » Phenol	» 19° »	16.9 » »	25.3 »
» » <i>p</i> -Bromphenol	» 17° »	23.4 » »	32.2 »
» » Anis-Antialdoxim	» 17° »	18.0 » »	25.0 »
» » Anis-Synaldoxim	» 19° »	10.6 » »	15.7 »
» » sog. Oxazobenzol	» 18° »	21.0 » »	29.1 »

Diese Zahlen sind übrigens stets Mittelwerthe aus 2, bezw. 3 Versuchen, wobei hinzugefügt werde, dass die Versuchsfehler besonders bei nicht sehr raschem Arbeiten in Folge Verdunstung des Ammoniaks aus der Benzollösung meist zwischen 1—1.5 pCt. schwanken, und dass, um diese Fehlerquelle möglichst zu compensiren, vor und nach jedem mit Substanz (Säure) ausgeführten Versuche auch ein solcher mit der Benzol-Ammoniaklösung allein angestellt wurde. So ist auch die auf S. 240 zu 21.0 pCt. angegebene Salzbildung beim Oxazobenzol das Mittel aus 3 Versuchsreihen, während sich aus dem nur als Beispiel angeführten Einzelversuch (nach dem früher benutzten Rechnungsprincip) 22.3 pCt. berechnet, was ohne diesen ergänzenden Zusatz als Rechenfehler erscheinen würde¹⁾.

¹⁾ In einer mir zugleich mit dieser Correctur zugegangenen Arbeit von B. Flürscheim (Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 26) wird die »Ammoniakreaction« völlig missverständlich zur Stütze der eigenartigen Ansicht herangezogen, dass die echten Nitrokörper Hydroxylverbindungen von der Form R.CH—N.OH seien. Dasselbst wird, um die Indifferenz der Nitrokörper mit



dieser Formel in Uebereinstimmung zu bringen, gesagt, dass nach Hantzsch und E. Dollfus »selbst manche Oxime in trocknen Lösungsmitteln keine Ammoniumsalze bilden.« Thatsächlich ist gerade umgekehrt die Bildung von Ammoniumsalzen für alle Oxime und Phenole nachgewiesen worden, nicht aber für die Nitrokörper. Und wenn ferner die angebliche Reactionslosigkeit von Hydroxylverbindungen dadurch erwiesen sein soll, dass nach Hantzsch und H. Kissel (Diese Berichte 32, 3141, [1899]) »eine Verbindung vom Typus R.NO < $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{CH}_3$, welche doch auch eine Hydroxylgruppe enthält, von den Chloriden des Phosphors nicht angegriffen wird, obwohl sie mit Acetylchlorid reagirt«, so sollte dieser Passus nur so verstanden werden, dass unter ähnlichen Bedingungen, unter denen ein Acetat gebildet wird, mit Phosphorchlorid nicht auch ein Chlorid als Reactionsproduct erhalten wurde; nicht aber so, als ob die Verbindung absolut reactionslos sei. — Dass die echten Nitrokörper nicht die obigen, den Isonitrokörpern ganz ähnliche Formel besitzen können, braucht angesichts ihrer Indifferenz gegenüber allen Hydroxyl-Reagentien (Ammoniak, Säurechloride, Phenylisocyanat) nicht von Neuem bewiesen zu werden.