

Das Dibenzalbernsteinsäureanhydrid ist also in beiden Fällen monomolekular¹⁾.

Ueber die Phototropie des Anhydrides und über sein Verhalten gegen Kanal- und Kathoden-Strahlen²⁾ soll später berichtet werden.

369. Hugo Kauffmann: Zur Theorie der Pseudosäuren.

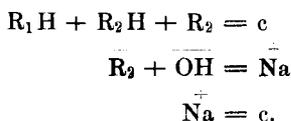
(Eingegangen am 15. Juni 1904.)

In dem letzten Hefte der Berichte³⁾ bringt Hr. von Zawidzki einen Beitrag zur Theorie der Pseudosäuren und findet einen Widerspruch zwischen den von ihm angestellten Rechnungen und dem von mir bewiesenen Satze, dass bei den Salzen von Pseudosäuren, trotz der Umlagerung bei der Salzbildung, eine völlig normale Hydrolyse zu erwarten ist. Da bei seinen Rechnungen eine irrthümliche Auslegung untergelaufen ist, insofern, als er die von ihm mit K bezeichnete Grösse für die Constante des hydrolytischen Gleichgewichtes hält, möchte ich mir erlauben, mit wenigen Worten zu zeigen, dass man bei richtiger Auslegung ganz leicht zu dem von mir ausgesprochenen Satze gelangt.

Die Bezeichnungen des Hrn. v. Zawidzki seien beibehalten, nur möge die auf experimentellem Wege ermittelte Constante des hydrolytischen Gleichgewichtes K' genannt werden. Die Grösse K', welche für Pseudosäuren völlig verschieden ist von der v. Zawidzki'schen Constanten K, wird stets berechnet nach der Gleichung:

$$K' = \frac{\overline{\text{OH}}^2}{c - \overline{\text{OH}}} \quad \dots \quad \text{A)}$$

Zwischen K' und k_0 besteht eine einfache Beziehung, die auf folgende Weise leicht gefunden wird. Es ist:



¹⁾ Der Farbwechsel des Anhydrides gehört also zu einer ganz anderen Gruppe von Erscheinungen, als die, welche von Piloty (diese Berichte **31**, 456 [1898]; **35**, 3092 [1902]) und Bamberger (diese Berichte **34**, 3877 [1901]) an Nitrosoalkylen und Nitrosoarylen studirt worden sind.

²⁾ Vergl. J. Tafel's Versuche mit Zinkoxyd (Drude's Ann. d. Physik **11**, 613).

³⁾ Seite 2298.

Aus diesen unschwer ableitbaren Gleichungen¹⁾ folgt:

$$c - \overline{\text{OH}} = \overline{\text{R}_2} \dots \dots \dots \text{B)}$$

und $\text{R}_1\text{H} + \overline{\text{R}_2\text{H}} = \overline{\text{OH}} \dots \dots \dots \text{C)}$

Wir benutzen noch die Beziehung 4a des Hrn. v. Zawidzki, welche lautet:

$$\frac{\overline{\text{H}} \cdot \overline{\text{R}_2}}{\overline{\text{R}_1\text{H}} + \overline{\text{R}_2\text{H}}} = k_0 \dots \dots \dots \text{D)}$$

Die Gleichung A) giebt mit Gleichung B)

$$K' = \frac{\overline{\text{OH}}^2}{\overline{\text{R}_2}},$$

und mit Gleichung D)

$$= \frac{\overline{\text{OH}}^2 \cdot \overline{\text{H}}}{k_0(\overline{\text{R}_1\text{H}} + \overline{\text{R}_2\text{H}})},$$

ferner mit Gleichung C)

$$= \frac{\overline{\text{OH}} \cdot \overline{\text{H}}}{k_0},$$

woraus dann folgt:

$$K' = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_0}.$$

Es ergibt sich also wieder genau dasselbe Resultat wie in meiner Arbeit in der Zeitschrift für physikalische Chemie: Die Constante der Hydrolyse ist unabhängig von allen sich auf die Umlagerung beziehenden Grössen; sie ist umgekehrt proportional der experimentell ermittelten Dissociationsconstanten der freien Säure, gleichgültig, ob eine Pseudosäure vorliegt oder nicht. Mit anderen Worten: Salze von Pseudosäuren müssen normale Hydrolyse zeigen.

Hr. v. Zawidzki hat einige Zahlen berechnet, die er für die Isomerisationsconstanten k_2 hält. Da aus den obigen Darlegungen folgt, dass K' mit K verwechselt worden ist, so haben diese Zahlen einen ganz anderen Sinn und bedeuten irgend etwas anderes. Was sie bedeuten, bleibt, solange wir die Ursache der anomalen Hydrolyse nicht kennen, noch vollständig im Dunkeln.

Stuttgart, Laboratorium für allgemeine Chemie, 13. Juni 1904.

¹⁾ Ueber den Gültigkeitsbereich derselben siehe Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 621 [1904].