

503. H. Ley und A. Hantzsch: Ueber den Zustand der Pseudosäuren in wässriger Lösung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. August 1906.)

Die Beobachtung<sup>1)</sup>, dass die Hydrolyse von Alkalisalzen gewisser Wasserstoffverbindungen kleiner gefunden wurde, als sie sich aus der Stärke, d. h. der aus dem elektrischen Verhalten der Wasserstoffverbindung ermittelten oder bei Kleinheit der Werthe aus dem rein chemischen Verhalten geschätzten Affinitätsconstante ergeben sollte, war die Veranlassung, diese Erscheinung als »abnorme Hydrolyse« zu bezeichnen. Diese »abnormalen Neutralisationsphänomene« wurden mit den zeitlichen Neutralisationsphänomenen in Zusammenhang gebracht, wie sie bei verschiedenen Pseudosäuren, z. B. Phenylnitromethan u. a., auftreten. Wie die zeitlichen Neutralisationsphänomene wurde auch die »abnorme Hydrolyse« als ein Characteristicum für Pseudosäuren angesehen, das wie jene bedingt sei durch die Umlagerung der Ionen der echten Säure in die undissociirte Pseudosäure. Die Versuche bei Phenylnitromethan und substituirten Phenylnitromethanen<sup>2)</sup>, sowie bei Dinitroäthan<sup>3)</sup> schienen anzudeuten, dass bei der Umlagerung die Concentration der echten Säure auf Null sank, sodass schliesslich der in der Lösung verbleibenden Pseudosäure eine von Null nicht sehr verschiedene Affinitätsconstante zuzukommen schien.

Vor etwa Jahresfrist hat dann Kauffmann<sup>4)</sup> unzweifelhaft rechnerisch nachgewiesen, dass eine abnorme Hydrolyse mit dem Gesetz der Massenwirkung nicht vereinbar sei, und dass sich Pseudosäuren elektrochemisch durchaus wie gewöhnliche, nicht isomerisirbare Säuren verhalten müssen.

Diese Arbeit gab die Veranlassung zu einer genaueren experimentellen Nachprüfung der früheren Ergebnisse, die äusserer Umstände halber erst jetzt erfolgen konnte. Für die dieser Materie ferner Stehenden soll zunächst erwähnt werden, dass die Schwierigkeiten einer derartigen Untersuchung nicht unbedeutend sind. Dieselben bestehen darin: 1. den Zustand der Pseudosäure in der Lösung festzustellen, da häufig wegen Schwerlöslichkeit (substituirtre Phenyl-

<sup>1)</sup> Hantzsch, diese Berichte **32**, 575, 3066, 3101 [1899]. Hantzsch und Barth, diese Berichte **35**, 210 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **29**, 2261 [1896]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **33**, 626 [1900].

<sup>4)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. **47**, 618. Diese Berichte **37**, 2468 [1904]; vergl. v. Zawidzki, diese Berichte **37**, 2298 [1904].

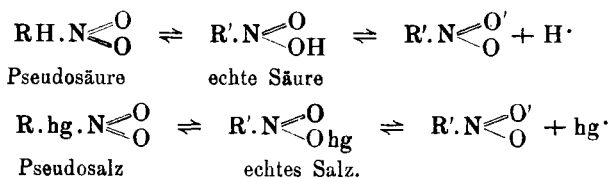
nitromethane u. a.) nur äusserst verdünnte Lösungen zu untersuchen sind und die Messungen bisweilen wegen Zersetzlichkeit der Lösungen Schwierigkeiten bereiten; auch ist zu berücksichtigen, dass zur Zeit der ersten Messungen von Dissociationsconstanten der Pseudosäuren die wichtige Arbeit Walker's<sup>1)</sup> noch nicht erschienen war, der auf die Schwierigkeiten bei der exacten Messung der Affinitätsconstanten äusserst schwacher Säuren besonders hingewiesen hat. 2. In der genauen Messung der Hydrolyse der zugehörigen Alkalisalze. In vielen Fällen ist die einwandfreie Methode Shields' wegen Zersetzlichkeit der Salzlösungen nicht anwendbar, und die dann als Nothbehelf verwendete Methode der Leitfähigkeitsmessung giebt, worauf kürzlich auch Lundén<sup>2)</sup> hingewiesen hat, unsichere Resultate.

Durch subtilere experimentelle Behandlung konnte das Problem nun gelöst werden: Bei der für die Theorie der Pseudosäuren wichtigsten Körperklasse, den aliphatischen Nitroverbindungen, gelang uns der unzweifelhafte Nachweis, dass auch so gut wie neutral reagirende Pseudosäuren wie Nitromethan doch in wässriger Lösung spurenweise dissociirt sind, also die Ionisation in Wasser nie — wie früher irrthümlich angenommen — gleich null ist. So besitzt Nitromethan in wässriger Lösung äusserst geringe Leitfähigkeit; die daraus abgeleitete Dissociationsconstante ist kleiner als die des Phenols und stimmt der Grössenordnung nach mit der vermöge Indicatorreaction des stark hydrolytisch gespaltenen Natriumsalzes geschätzten überein. Die von den Pseudosäuren mit stärkerer Ionisationstendenz und dementsprechend deutlich saurer Reaction gegenüber Indicatoren sich ableitenden Alkalisalze wurden früher für neutral gehalten, reagiren aber, wie jetzt gefunden wurde, z. B. gegen Phenolphthaleïn, stets schwach alkalisch. Hierhin gehören die Nitrofettsäureester, wie die von Hrn. Salway untersuchten Nitroessig- und Nitropropion-Säureester. Auch das noch etwas stärkere Dinitroäthan ( $k = 6 \times 10^{-6}$ ) bildet ein eben noch merklich hydrolysirtes Alkalisalz, dessen Hydrolysegrad, wie aus Verseifungsversuchen folgt, grösser ist als der des Natriumacetats und mit dem aus der Dissociationsconstanten berechneten übereinstimmt. Hiernach ist also eine »abnorme Hydrolyse«, auf deren Unmöglichkeit hingewiesen zu haben Kauffmann's Verdienst ist, bei aliphatischen Nitrokörpern und deren Salzen nicht vorhanden; das gleiche Resultat ist zweifellos auch für ähnliche Pseudosäuren, wie Nitrolsäuren, giltig. Somit zeigt jede derartige Pseudosäure in wässriger Lösung eine mehr oder weniger ausgesprochene Isomerisationstendenz, wie eine solche

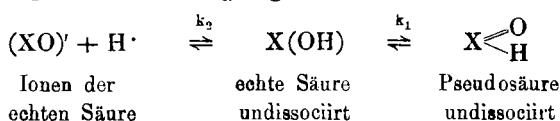
<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 1900, 10.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 54, 536.

für ein Pseudosalz, Quecksilbernitroform<sup>1)</sup> (und mit grosser Wahrscheinlichkeit auch für Silbernitrit<sup>2)</sup>) schon früher festgestellt wurde. Wir haben somit folgende direct vergleichbare Zustände:



Zusammenfassend lassen sich die bei dieser Gruppe von Pseudosäuren in Frage kommenden Erscheinungen folgendermaassen beschreiben: Legt man das hier gültige Schema:



zu Grunde, so wird, falls man von den Ionen der echten Säure (Natriumsalz des Nitrokörpers + Salzsäure) ausgeht, sofort eine Isomerisation zu der undissociirten Pseudosäure unter intermediärer Bildung der undissociirten echten Säure stattfinden. Dieser Vorgang verläuft jedoch nicht vollständig, sondern bis zu einem bestimmten, durch die Isomerisationsconstante  $k_2$  und die eigentliche Dissociationsconstante  $k_1$  der echten Säure definirten Gleichgewicht, bei dem im allgemeinen sämtliche drei oben genannten Molekül- resp. Ionen-Arten in messbarer Menge zugegen sein werden. Die Isomerisation verläuft bisweilen mit messbarer Geschwindigkeit (zeitliches Isomerisationsphänomen). Der umgekehrte Vorgang findet statt, wenn man von der Pseudosäure ausgeht; hier muss erst eine Isomerisation zu der echten Säure stattfinden, denn alle, besonders bei den aliphatischen Nitrokörpern gemachten, rein chemischen Beobachtungen beweisen, dass der echte Nitrokörper (Pseudosäure) nicht direct zur Ionenbildung befähigt ist.

Würde man den  $k_1$ - oder  $k_2$ -Werth kennen, so lässt sich aus dem experimentell direct (z. B. durch Leitfähigkeitsmessungen) zu ermittelnden Werth für die Ostwald'sche Verdünnungsconstante  $k_0$  mit Hilfe der Beziehung<sup>3)</sup>:

$$k_0 = \frac{k_1 k_2}{1 + k_2}$$

<sup>1)</sup> H. Ley und H. Kissel, diese Berichte 32, 1357 [1899]; H. Ley, diese Berichte 38, 973 [1905].

<sup>2)</sup> H. Ley und K. Schaefer, diese Berichte 39, 1259 [1906].

<sup>3)</sup> v. Zawidzki, diese Berichte 37, 2299 [1904]. Kauffmann, l. c.

der Zustand der Pseudosäure in der wässrigen Lösung d. h. das Verhältniss der Concentrationen von Pseudosäure, echter Säure und den Ionen der Letzteren für jede Verdünnung bestimmen.

Als sehr wichtiges Kriterium für den Nachweis von Pseudosäuren in wässriger Lösung bleibt für diese Klasse von Pseudosäuren, falls keine Farbenänderung auftritt, das schon erwähnte »zeitliche Isomerisationsphänomen«, wie man diese Erscheinung anstatt der von dem Einen von uns früher gebrauchten Bezeichnungswaise der »zeitlichen Neutralisationsphänomene« nennen könnte. Wie im experimentellen Theil gezeigt wird, ist die Erscheinung bei einigen früher noch nicht untersuchten Nitrokörpern sehr gut zu beobachten.

Wenn auch für die aliphatischen Nitrokörper die Abnormität zwischen Dissociationsconstante der Säure und Hydrolyse der Alkalisalze nicht vorhanden ist, so bleibt sie bei einer anderen Klasse von Pseudosäuren, nämlich bei den Isonitroso-ketonen und verwandten Verbindungen, zur Zeit doch noch bestehen. So besitzt Isonitrosoaceton nach neueren Messungen eine Leitfähigkeit, die sogar noch hinter der des Phenols zurücksteht, während die Hydrolyse des Natrium-Isonitrosoacetons den Messungen Farmers<sup>1)</sup> zufolge wesentlich kleiner ist als die des Phenolnatriums. Zweifellos wird sich diese Discrepanz durch die amphotere Natur dieser und anderer Isonitrosokörper erklären, was von Lundén-Euler<sup>2)</sup> kürzlich experimentell sehr wahrscheinlich gemacht wurde, aber übrigens von dem Einen von uns schon früher angedeutet worden ist<sup>3)</sup>. Die Untersuchung dieser Verhältnisse bleibt Hrn. Euler überlassen.

#### Experimentelles.

1. Nitromethan reagirt in annähernd gesättigter, wässriger Lösung gegen empfindliche Lackmus-Tinctur deutlich sauer, gegen Lackmuspapier jedoch so gut wie neutral<sup>4)</sup>. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen ist äusserst gering; Hr. Dr. Gorke erhielt bei einem Kahlbaum'schen Präparat von reinem Nitromethan mit Hilfe unplatinirter Elektroden bei 25° folgende Zahlen (rec. Ω):

v	$\kappa_{\text{uncorr.}}$	$\mathcal{A}_{\text{corr.}}$	k	$\mathcal{A}_{\infty} = 389$
50.0	0.00000071	—	—	
24.4	0.00000080	—	—	
10.31	0.00000091	0.0031	$0.6 \times 10^{-11}$	
6.89	0.00000101	0.00283	$0.7 \times 10^{-11}$	
4.29	0.00000118	0.00249	$0.9 \times 10^{-11}$	

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3104 [1899].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 54, 536.

<sup>3)</sup> Hantzsch, diese Berichte 32, 3072 u. 3104 [1899].

<sup>4)</sup> Lackmuspapier scheint überhaupt weit weniger empfindlich zu sein als Tinctur.

Die Leitfähigkeit des sehr reinen Wassers betrug  $0.6 \times 10^{-6}$  und ist bei den Werthen  $A_{\text{corr}}$  voll in Abzug gebracht worden; die Beweglichkeit des Ions  $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$  wurde aus der Leitfähigkeit des mit überschüssigem Nitromethan versetzten Natriumnitromethans berechnet. Die aus den drei letzten  $A$ -Werthen berechnete Ostwald'sche Constante beträgt ca.  $0.7 \times 10^{-11}$ , ist also kleiner als die des Phenols, die nach Walker  $1.3 \times 10^{-10}$  ist. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Werth für Nitromethan nur einen oberen Grenzwert darstellt, da die  $A$ -Werthe in Folge wohl zweifellos im Nitromethan vorhandener Verunreinigungen sicher etwas zu hoch ausgefallen sein dürften. Der von Veit<sup>1)</sup> früher erhaltene Werth der Leitfähigkeit des Nitromethans ist beträchtlich zu hoch, woran in erster Linie das zur Lösung benutzte, weniger reine Wasser schuld sein dürfte. Entsprechend der sehr geringen Stärke der Wasserstoffverbindung ist die Hydrolyse des Natriumsalzes sehr beträchtlich, und es bedarf eines grossen Ueberschusses an Nitromethan, um die hydrolytische Spaltung merklich zurückzudrängen: so reagirt eine Lösung von  $\frac{1}{64} \cdot n$  Natriumnitromethan, der die neunfache Menge Nitromethan (also  $0.14 \cdot n$ ) zugesetzt ist, gegen Phenolphthalein stärker alkalisch als eine  $\frac{1}{1} \cdot n$  Natriumacetatlösung bei gleichen Mengen des Indicators. Einige in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, dass zu 10 ccm der zuletzt erwähnten Lösung ungefähr 0.20 g freies Nitromethan hinzuzusetzen waren, damit Phenolphthalein eine Röthung von annähernd gleicher Intensität erzeugte wie in einer Lösung von  $\frac{1}{1} \cdot n$  Natriumacetat, die als Vergleichsflüssigkeit von bekanntem Hydroxylionen-Gehalt diente. Diese ohne Hülfe eines Colorimeters ermittelten und daher approximativen Zahlen wurden benutzt, um die Dissociationsconstante der Wasserstoffverbindung wenigstens der Grössenordnung nach zu schätzen.

Aus dem Hydrolysegleichgewicht:

$$\frac{[\text{Base}] \times [\text{Säure}]}{[\text{Salz}]} = \frac{K_{\text{Wasser}}}{K_{\text{Säure}}} = \frac{2.6 \times 10^{-5} \cdot 0.47}{0.016}$$

folgt:  $K_{\text{Säure}} = \text{ca. } 1.6 \times 10^{-11}$ ; die Concentration der freien Base, d. h. die Concentration der Hydroxyl-Ionen im  $\frac{1}{1} \cdot n$  Natriumacetat wurde zu  $2.6 \times 10^{-5}$  angenommen.

In Anbetracht der Schwierigkeit aller dieser Messungen ist die Uebereinstimmung zwischen den auf den beiden Wegen ermittelten  $K_{\text{Säure}}$ -Werthen nicht so schlecht zu nennen; jedenfalls sind auf Grund dieser Versuche abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätsconstante des Nitrokörpers und der Hydrolyse seines Natriumsalzes nicht vorhanden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 615 [1899].

2. Nitro-essigester,  $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , ist zufolge der Untersuchung des Hrn. A. H. Salway eine Pseudosäure von weit stärkerer Isomerisationstendenz. Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Bouveault und Wahl<sup>1)</sup> dargestellt. Das farblose Ammoniumsalz wurde aus toluolischen Lösungen des Nitrokörpers durch Einleiten von Ammoniak erhalten; aus diesem entsteht durch Umsetzen mit Kaliumacetat das in farblosen Nadeln krystallisierende, bei  $257^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Kaliumsalz.

0.1418 g Sbst.: 0.2032 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{NK}$ . Ber. K 22.92. Gef. K 22.99.

Die wässrige Lösung des Salzes reagirt gegen Phenolphthalein deutlich alkalisch. Zum Zweck der Leitfähigkeitsbestimmung wurde der Ester in reinem Zustande dadurch erhalten, dass die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt und der Ester mit reinem Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur blieb der Nitrokörper in völlig farblosem Zustande zurück. Seine wässrige Lösung ( $v = \text{ca. } 20$ ) reagirt deutlich sauer und lässt sich mit Natronlauge und Phenolphthalein scharf titiren. Die Leitfähigkeit (rec.  $\Omega$ ) ist bei  $25^\circ$  folgende:

	v	A	k
1.	29.12	2.52	$1.52 \times 10^{-6}$
	58.24	3.49	$1.47 \times 10^{-6}$
	116.48	4.82	$1.45 \times 10^{-6}$
	232.96	6.63	$1.37 \times 10^{-6}$
	465.82	8.98	$1.24 \times 10^{-6}$
2.	42.2	2.95	$1.44 \times 10^{-6}$
	84.4	4.14	$1.43 \times 10^{-6}$
	168.8	5.78	$1.40 \times 10^{-6}$
			Mittel: $1.4 \times 10^{-6}$

Die Leitfähigkeit des Wassers  $1.9 \times 10^{-6}$  ist von den A-Werthen in Abzug gebracht worden. Nitroessigester ist somit etwa 10 Mal so schwach als Essigsäure; da die Lösungen des Alkalisalzes deutlich alkalisch reagiren, ist auch hier eine abnorme Hydrolyse ganz unwahrscheinlich. Eine directe Messung der Hydrolyse des Salzes nach Shields wurde wegen der zweifellos eintretenden Verseifung des Esters nicht ausgeführt.

Eine zeitliche Isomerisation der aus dem Natriumnitroessigester und Salzsäure frei gemachten echten Säure war offenbar wegen des äusserst raschen Verlaufes der Reaction nicht deutlich nachweisbar.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. Paris 31, 847.

3. Nitro-propionsäureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , stellte Hr. Salway aus Nitroisobornsteinsäureester dar, welcher zweckmässig in folgender Weise aus Nitromalonsäureester erhalten wird<sup>1)</sup>:

19 g Nitro-malonsäureester und 30 g Jodmethyl wurden in absolutem Aether gelöst und 20 g trocknes Silberoxyd in kleinen Antheilen zugesetzt. Die Reaction beginnt von selbst unter geringer Wärmeentwicklung. Nachdem das gesammte Silberoxyd zugegeben war, wurde das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die vom Niederschlage getrennte Aetherlösung lieferte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Fractioniren des Rückstandes zwei Fractionen, die bei  $120-130^\circ$  (13 mm) und ca.  $168^\circ$  (13 mm) siedeten. Durch nochmaliges Fractioniren wurden zwei einheitliche Verbindungen vom Sdp.  $126-127^\circ$  (10 mm) und  $172^\circ$  (17 mm) erhalten, von denen die erste den Nitro-isobornsteinsäureester und die zweite, uns hier nicht näher interessirende den Isonitroso-malonsäureester darstellt, der seine Entstehung einer Nebenreaction verdankt. Analyse des ersten Esters:

0.165 g Sbst.: 0.2650 g  $\text{CO}_2$ , 0.0902 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ . Ber. C 43.84, H 5.94.  
 Gef. » 43.80, » 6.07.

Der Nitroisobornsteinsäureester wurde folgendermaassen zu Nitro-propionsäureester verseift:

10 g Ester wurden in Alkohol gelöst und mit concentrirter Natriumcarbonatlösung erwärmt, bis eine Probe beim Zusatz von Wasser kein Oel ausschied. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der rohe Ester mit verdünnter Schwefelsäure in Form eines grünlichen Oels ausgefällt, das mit Aether extrahirt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt wurde; Siedepunkt ca.  $80^\circ$  bei 20 mm Druck. Zur weiteren Reinigung wurde der Ester in das Natrium- oder Ammonium-Salz verwandelt, welche leicht umkrystallisirt werden können.

Das Natriumsalz krystallisirt in farblosen, dünnen, zu Gruppen vereinigten Nadeln und schmilzt bei  $205^\circ$  unter Zersetzung.

0.1655 g Sbst.: 12.25 ccm N ( $21^\circ$ , 744 mm).  
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{NNa}$ . Ber. N 8.28. Gef. N 8.22.

Zur Leitfähigkeitsmessung wurde das reine Natriumsalz mit Schwefelsäure zerlegt und im übrigen wie früher verfahren. Bei  $25^\circ$  fand Hr. Salway folgende Zahlen:

v	$\lambda$	k
39.67	1.62	$4.6 \times 10^{-7}$
79.34	2.14	$4.0 \times 10^{-7}$
158.68	2.72	$3.3 \times 10^{-7}$
Mittel: $4 \times 10^{-7}$		

Die Leitfähigkeit des Wassers  $2.3 \times 10^{-6}$  ist von den  $\lambda$ -Werthen abgezogen worden. Die Säure ist demnach von der Stärke der

<sup>1)</sup> Vergl. Ulpiani, Atti R. Accad. Roma 12, 1, 439.

Kohlensäure. Berücksichtigt man, dass die wässrige Lösung des Natriumsalzes deutlich alkalisch reagirt, so sind auch hier Anzeichen von »abnormer Hydrolyse« nicht wahrscheinlich.

Die Umwandlung der echten Säure in die Pseudosäure lässt sich beim Nitropropionsäureester sehr deutlich durch Leitfähigkeitsmessung verfolgen. Die von Hrn. Salway ausgeführten Versuche wurden bei 0° in einem gewöhnlichen Arrhenius'schem Widerstandsgefäss angestellt, worin gleiche Volumina  $\frac{1}{64}$  Salzsäure und  $\frac{1}{64}$ -Natriumpropionsäureester, beide auf 0° abgekühlt, möglichst rasch gemischt wurden. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zeit giebt folgende Tabelle wieder, in der unter  $t$  die Zeiten in Minuten,  $A_1$  die molekulare Leitfähigkeit des Gemisches,  $A_2$  die molekulare Leitfähigkeit nach Abzug des Werthes für Kochsalz und nach Anbringung einer kleinen Correctur für Temperaturänderung stehen.<sup>1)</sup>

$t$	$A_1$	$A_2$
0	—	—
0.5	123.9	56.15
0.75	99.4	31.65
1.0	93.5	26.0
1.5	86.3	19.0
2.0	81.6	14.3
3.0	76.8	9.6
4.0	72.7	6.6
7.0	69.9	2.9
9.0	69.4	2.3
12	68.5	1.5
17	68.1	1.1
27	67.8	0.8.

Wie man sieht, enthält das System zu Anfang den *aci*-Nitropropionsäureester in erheblicher Concentration, der sich erst allmählich in die Pseudosäure umwandelt.

4. Dinitro-äthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$ , das nach Chancel's Angaben bereitet wurde, ist im Gegensatz zu den Angaben von Hantzsch und Veit<sup>2)</sup> in wässriger Lösung merklich isomerisirt. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde Dinitroäthan in ähnlicher Weise wie die anderen Nitrokörper aus dem durch dreimaliges Umkrystallisiren gereinigten Kaliumsalze gewonnen. Verschiedene so dargestellte Proben gaben folgende Werthe (rec.  $\Omega$ ) bei 25°.

<sup>1)</sup> Der nach 27 Minuten beobachtete Endwerth ist wahrscheinlich infolge eines Versuchsfehlers etwas zu klein ausgefallen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 627 [1899].



	$v$	$A$	$k$	$A_{\infty} = 388$
1.	32.5	5.31	$5.8 \times 10^{-6}$	
	130	10.2	$5.4 \times 10^{-6}$	
2.	38.2	5.8	$5.9 \times 10^{-6}$	
3.	30.3	5.2	$5.9 \times 10^{-6}$	Mittel $5.8 \times 10^{-6}$

Die Leitfähigkeit des Wassers betrug  $1.1 \times 10^{-6}$  und ist bei diesen wie bei den folgenden Messungen von den  $A$ -Werthen in Abzug gebracht worden.

Die Leitfähigkeit des Dinitroäthan-kaliums ist bei  $25^{\circ}$  folgende:

$v$	32	64	128	512
$A$	101.7	105.6	107.9	111.0;

daraus berechnet sich die Beweglichkeit des Anions  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{O}]$  zu ca. 41.

Die Ostwald'sche Constante des Dinitroäthans ist somit nur etwa 3 Mal kleiner als die der Essigsäure. Die wässrige, schwach gelbe Lösung des Nitrokörpers lässt sich, wie zu erwarten, mit Natronlauge und Phenolphthalein scharf titrieren, wobei die intensiv gelbe Farbe des Alkalisalzes den Umschlag nicht beeinträchtigt.

Dass die Alkalisalze jedoch merklich hydrolysiert sind, wurde durch Verseifungsversuche mit Aethylacetat nachgewiesen, und zwar ergaben Parallelversuche, die mit 0.1-n. Natriumacetat und 0.1-n. Kaliumdinitroäthan bei gleichen Mengen Ester und unter sonst gleichen Versuchsbedingungen angestellt waren, unzweifelhaft, dass die Esterverseifung bei letzterem Salze entsprechend dem kleineren  $K_0$ -Werth des Dinitroäthans merklich schneller verläuft. Auch der Hydrolysegrad konnte nach der Methode von Shields exact bestimmt werden; zu diesem Zwecke wurde das Kaliumsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren sehr sorgfältig gereinigt; auch überzeugten wir uns, dass eine 0.1-n. Lösung selbst nach mehrwöchentlichem Verweilen bei  $25^{\circ}$  keine wesentliche Zersetzung unter Nitritbildung erleidet. Die Resultate der Versuche ( $25^{\circ}$ ) sind in der folgenden Tabelle enthalten;  $C_2$  bedeutet die Concentration des Salzes (0.1-n.),  $C$  die des Esters,  $t$  die Zeit in Minuten.

In der Tabelle auf S. 3158 sind die Concentrationen in 0.01 Molen pro Liter angegeben,  $k$  wurde zu 6.3 angenommen. Die Berechnung der Constanten  $K$  geschah nach der Formel<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> In der Arbeit von Shields ist in Folge eines sehr leicht irreführenden Druckfehlers in der obigen Formel der Factor 2, der sich aus der Integration der entsprechenden Differentialgleichung ergibt, fortgelassen.

k. C. C<sub>2</sub>. K =  $\frac{x_1^2 - x_0^2}{2(t_1 - t_0)}$ . Aus K berechnet sich die procentische Hydrolyse p zu:  $\frac{100 A}{C_2}$ , wo  $A^2 = K (C_2 - A)$  ist. Für C und C<sub>2</sub> wurden die Mittelwerthe während der Versuchsreihe eingesetzt.

	t	C <sub>2</sub> -x	C-x	x	$\frac{x_1^2 - x_0^2}{(t_1 - t_0) 2}$
1.	0	10	8.48	0	—
	6051	9.84	8.32	0.16	$2.2 \times 10^{-6}$
	10320	9.78	8.26	0.22	$2.3 \times 10^{-6}$
	19980	9.71	8.19	0.29	$2.1 \times 10^{-6}$
	K = $4.3 \times 10^{-9}$ A = $2.07 \times 10^{-5}$ p = 0.02 pCt.				
2.	0	10	16.96	0	—
	11575	9.67	16.63	0.33	$4.6 \times 10^{-6}$
	17335	9.61	16.57	0.39	$4.4 \times 10^{-6}$
	K = $4.3 \times 10^{-9}$ A = $2.0 \times 10^{-5}$ p = 0.02 pCt.				

Danach ist die 0.1-n. Lösung zu rund 0.02 pCt. hydrolysiert; aus der Dissociationsconstante des Dinitroäthans berechnet sich die procentische Hydrolyse zu 0.014 pCt. In Anbetracht der sehr erheblichen Schwierigkeiten der Messungen ist die Uebereinstimmung befriedigend.

Auch bei dieser Pseudosäure ist das »zeitliche Isomerisationsphänomen« noch sehr deutlich zu beobachten, wie wir uns vermittelst eines später zu beschreibenden, besonders zweckmässig construirten Apparates, der eine genauere Beobachtung zulies, überzeugten. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Gleiche Vol.  $\frac{1}{32}$ -n. K.C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> +  $\frac{1}{32}$ -n. HCl (0°).

t	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
0 Min. 35 Sec.	103.4	23.6
0 • 55 »	94.9	15.1
1 » 45 »	87.8	8.6
2 » 40 »	85.1	6.1
4 » 20 »	83.6	4.9
6 » 50 »	82.6	4.1
9 » 0 »	82.5	3.5

A<sub>1</sub> bedeutet die bei Temperaturen zwischen 1.0° und 0.68° erhaltenen mol. Leitfähigkeiten, A<sub>2</sub> die nach Abzug des Werthes für  $\frac{1}{64}$ -n. KCl und für 0° umgerechneten Leitfähigkeiten.

Allen in dieser Arbeit berücksichtigten Nitrokörpern ist eigenthümlich, dass die Concentration der Ionen der echten Säure im Gleichgewichte verhältnissmässig gering ist; eine Ausnahme schien m-Nitro-

phenyl-nitromethan zu machen, da nach Holleman's Messung<sup>1)</sup> die Leitfähigkeit dieser Nitroverbindung im System: Natrium-*m*-Nitrophenyl-nitromethan + Salzsäure nach vollendeter Isomerisation trotz eingetretener Farblosigkeit noch den beträchtlichen Werth von  $A_{320} = 72$  ( $24.9^{\circ}$ ) aufweisen soll. Dieser Werth ist aber durch ein Versehen viel zu hoch gefunden worden, sodass der genannte Nitrokörper keine Ausnahme bildet.

Die nach Holleman's Angaben gereinigte, theils aus Eisessig, theils aus Aether umkrystallisirte Substanz ergab nach Messungen des Hrn. Dr. Gorke bei  $25^{\circ}$  für  $v = 600$   $A = 5.0 - 6.8$  für die verschiedenen Fractionen; die von diesen Werthen abgezogene Leitfähigkeit des Wassers betrug  $1.0 \times 10^{-6}$ .

Gleiche Volumina  $\frac{1}{200}$ -n. Natrium-*m*-Nitrophenyl-nitromethan +  $\frac{1}{200}$ -n. Salzsäure zeigten unmittelbar nach dem Vermischen:  $A_{400} = 64 - 71$ , nach einiger Zeit:  $A_{400} = 9 - 10$  ( $25^{\circ}$ ), während die entsprechenden Zahlen Holleman's  $A_{320} = 132$  und  $A_{320} = 72.1$  ( $24.9^{\circ}$ ) sind<sup>2)</sup>.

Nitrophenylnitromethan spaltet in wässriger Lösung sehr langsam, in saurer Lösung, ähnlich wie Dinitroäthan, schon nach wenigen Minuten messbare Mengen salpetriger Säure ab.

Dass im Gegensatz zu den bisher besprochenen Nitrokörpern die aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelte scheinbare Ostwald'sche Constante viel geringer ist als die aus der Hydrolyse der Alkalisalze berechnete zeigen die folgenden, mit Isonitroso-aceton angestellten Versuche des Hrn. Dr. Gorke. Das wiederholt aus Benzol umkrystallisirte Präparat reagirte zwar auf empfindliches Lackmuspapier noch wahrnehmbar sauer, zeigte aber eine Leitfähigkeit, die noch ca. 12 Mal geringer war als die früher von Farmer<sup>3)</sup> ermittelte:

$v$	32	128	( $25^{\circ}$ )
$A$	0.016	0.039	

Die Leitfähigkeit des Wassers  $0.8 \times 10^{-6}$  ist von den  $A$ -Werthen abgezogen; bei der Kleinheit dieser Werthe ist die Unsicherheit natürlich sehr beträchtlich. Unter der Annahme, dass ausser  $H^+$  und  $CH_3.CO.CH(NO)$ , keine weitere Ionenart in der Lösung vorhanden ist,

<sup>1)</sup> Recueil 1895, 123; vergl. diese Berichte 29, 2261 [1896].

<sup>2)</sup> Anmerkung bei der Correctur: Wie uns Hr. Holleman nach Kenntnissgabe unserer Versuchsergebnisse mittheilt, dürfte der von ihm zu hoch gefundene Werth der Leitfähigkeit des *m*-Nitrophenylnitromethans auf einen geringen Ueberschuss von Salzsäure zurückzuführen sein, der hinzugefügt worden sein könnte, weil ihm die genaue Aequivalenz der Lösungen für seine Zwecke nicht notwendig erschien.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 3103 [1899].

berechnet sich aus dem Werthe  $\lambda_{32}$  die ungefähre Dissociationsconstante  $0.5 \times 10^{-10}$ , die also wesentlich kleiner als die des Phenols ist. Dieser Constante würde für die Verdünnung 32 eine Hydrolyse des Natriumsalzes von ca. 8.8 pCt. entsprechen, während Farmer das Natriumsalz bei  $v_{32}$  zu nur 1.2 pCt. hydrolysiert fand.

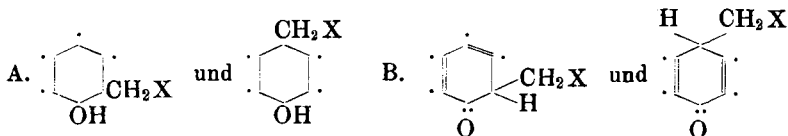
Hrn. Dr. H. Gorke sprechen wir für die Ausführung einiger oben genannten Messungen unseren besten Dank aus.

#### 504. K. Auwers:

##### Ueber die Constitution der »Pseudophenole«.

(Eingegangen am 15. August 1906)

Wie bereits vor einigen Jahren an dieser Stelle <sup>1)</sup> dargelegt wurde, handelt es sich bei der Frage nach der Constitution der »Pseudophenole« nur noch um eine Entscheidung darüber, ob diese Verbindungen trotz ihrer Uulöslichkeit in Alkalien und ihrer ungewöhnlichen Reactionsfähigkeit dennoch den Bau normaler Phenole (A) besitzen, oder ob man in ihnen desmotrope Ketone (B) zu erblicken hat.



Ich habe mich damals zu Gunsten der ersten Auffassung ausgesprochen, während Zincke beide Formulierungen neben einander benutzt, jedoch der zweiten den Vorzug giebt. Ihm hat sich kürzlich A. Werner <sup>2)</sup> in einem Aufsatz, der einen dankenswerthen gedrängten Ueberblick über das bereits weit ausgedehnte Gebiet der Pseudophenole giebt, angeschlossen, während im allgemeinen in den Lehr- und Hand-Büchern, sowie in der Originalliteratur die Frage noch als offen behandelt wird.

Da eine endgültige Entscheidung zwischen den desmotropen Symbolen mit rein chemischen Mitteln naturgemäss schwer herbeizuführen ist, habe ich versucht, dieses Ziel auf physikalisch-chemischem Wege zu erreichen, und mich dazu wie in früheren Fällen der kryoskopischen Methode bedient.

Gehören die »Pseudophenole« ihrer Constitution nach zu den Phenolen, so darf man bei ihnen die gleichen bekannten kryoskopi-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 4256 [1901].

<sup>2)</sup> Chem. Zeitschr. 5, 1, 26, 51 [1906].