

Das *N*-Isatinnatrium gab mit den meisten Metallsalzen wenig charakteristische, gelbrote Niederschläge; Kupferlösung indessen gab einen braunen, Bleisalzlösung einen rein gelben, im Überschuß des Lösungsmittels löslichen Niederschlag, während Ferrosulfat, Calcium- und Strontiumlösungen keine Fällung lieferten.

Für das isatinsaure Natrium wurde als charakteristisch der rotbraune Niederschlag mit Ferrosulfat gefunden, ferner die gelbe Fällung mit Bleilösung; Kupfer- und Calciumsalze, die noch zum Vergleich herangezogen wurden, gaben keinen Niederschlag. Es wurde dann eine Lösung von 1 g *N*-Isatinnatrium in 30 ccm Wasser mit den vier zuletzt genannten Metallsalzlösungen (1:5) halbstündig versetzt. Die mit Kupfersalz zuerst auftretende reichliche Fällung nahm bei den späteren Proben immer mehr ab, und nach 5 Stunden erfolgte nur noch eine kaum sichtbare Trübung, Ferrosulfat dagegen, welches Anfangs nur eine Spur Metallsalz niederschlug, gab zum Schluß nach derselben Zeit einen voluminösen Niederschlag, Calcium- und Bleisalze verhielten sich bei allen Proben äußerlich gleichmäßig.

Es ist somit kein Anhalt gegeben für die Beständigkeit eines intermediären Isatinnatriumsalzes, vielmehr scheint die Umlagerung, welche der Wasseraufnahme vorhergeht, eine momentane zu sein (vergl. die Einklötung), und die frühere¹⁾ Angabe muß in einigen Punkten berichtigt werden.

178. Ernst Deussen, Gustav Heller und Otto Nötzel: Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von *N*-Isatin-natrium und isatinsaurem Natrium.

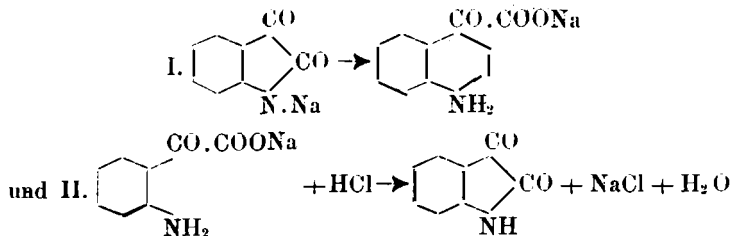
[Mitteilung a. d. Laborat. f. angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 13. März 1907.)

Durch chemische Untersuchungen ist bereits festgestellt worden, daß das *N*-Isatinnatrium in wäßriger Lösung in isatinsaures Natrium übergeht. Da ferner die freie Isatinsäure, wie bekannt, in Isatin und Wasser zerfällt, so bot es einig Interesse, diese Übergänge mit physikalisch-chemischen Hilfsmitteln zu verfolgen, wozu die Bestimmung

¹⁾ Diese Berichte 37, 938 Anm. 2 [1904].

der Leitfähigkeit die geeignetste Methode zu sein schien. Es war somit der Weg vorgezeichnet, die beiden Systeme:



experimentell zu prüfen. Die Bestimmungen wurden in der üblichen Weise ausgeführt, die Temperatur des Thermostaten betrug 25°.

Erstes System.

Reines *N*-Isatinnatrium wurde mit Leitfähigkeitswasser von 25° in dem gebräuchlichen Widerstandsgefäße gelöst; die Konzentration betrug 0.5%. Die erste Ablesung geschah schon nach 3 Minuten, da eine sofort einsetzende Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet wurde. Weitere Ablesungen wurden so lange vorgenommen, bis nach ca. 4 Stunden ein konstanter Endwert sich einstellte. Bezeichnet man mit α die spezielle Leitfähigkeit und mit t die Zeiten der Ablesungen (in Minuten ausgedrückt), so wurden folgende Anfangs- und Endwerte erhalten:

t	$\alpha \cdot 10^2$
3	0.244
230	0.209.

Es findet also beim Übergang des Isatinnatriums in isatinsaures Natrium, der sich übrigens auch durch die charakteristische Farbänderung bemerkbar machte, eine Abnahme der Leitfähigkeit statt. Zeichnet man die zwischen den Zahlen 0.244 und 0.209 liegenden Werte für α auf der Ordinate und die für t auf der Abszisse eines Koordinatensystems ein, so erhält man eine zuerst stark, dann allmählich abfallende Kurvenlinie. Aus dem Verlauf dieser Kurve ließ sich nicht ersehen, ob eine vorübergehende Umlagerung des *N*- in *O*-Isatinnatrium stattfindet. Die größere Leitfähigkeit des Isatinnatriums hat wohl darin seinen Grund, daß es in wäßriger Lösung stärker hydrolytisch gespalten ist als das isatinsaure Natrium.

Der Endwert $\alpha = 0.00209$ wurde noch dadurch kontrolliert, daß eine wäßrige, 0.5525-prozentige Lösung von isatinsaurem Salz (= 0.5% Isatinnatrium) auf ihre Leitfähigkeit bei 25° geprüft wurde. Wir erhielten $\alpha = 0.00209$; die Übereinstimmung mit obigem Werte ist dem-

nach eine gute, und man darf daraus schließen, daß die Umwandlung des Isatinnatriums eine recht vollständige ist.

Um die Leitfähigkeit von isatinsaurem Natrium mit der anderer, schon untersuchter organischer Säuren vergleichen zu können, haben wir die Lösung bei verschiedenen Verdünnungen geprüft, wobei die folgenden Zahlen sich ergaben:

v	10	20	40	80
μ	64.1	68.4	71.1	77.5.

Das Natriumsalz der *o*-Amidobenzoessäure, welche der Isatinsäure in der Zusammensetzung am nächsten kommt, zeigt nach den in der Literatur verzeichneten Beobachtungen (cf. Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chem. [1893] II. 1. 752) folgende Werte für die molekulare Leitfähigkeit:

v	32	64	128
μ	66.5	68.0	71.4.

Man kann daraus schließen, daß das isatinsaure Salz stärker dissoziiert ist.

Zweites System.

Das System: Isatinsaures Natrium + Salzsäure wurde in der Weise geprüft, daß zu einer Lösung von isatinsaurem Natrium die äquivalente Menge Salzsäure gegeben wurde (1 Mol in 50 l). Die Farbe der Lösung, die anfangs gelb ist, wird allmählich röter, indem sich die vorübergehend entstehende freie Isatinsäure unter Abgabe eines Moleküls Wasser zu Isatin kondensiert, welches nach einiger Zeit auszukristallisieren beginnt.

Die erwähnte salzsäurehaltige Lösung von isatinsaurem Natrium wurde so hergestellt, daß 0.0935 g des Salzes zu 20 ccm Leitfähigkeitswasser von 25° gegeben und 5 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl zugefügt wurden. Die erste Ablesung geschah nach zwei Minuten. Der Verlauf der Reaktion wurde in den ersten Stunden häufig, weiterhin in größeren Zeitabschnitten kontrolliert. Es ergab sich in den ersten Stunden der Einwirkung eine starke Abnahme der Leitfähigkeit, nach ca. 5 Stunden begann sich Isatin auszuschcheiden, und es strebten die Leitfähigkeitszahlen einem Endwert zu, der nach 28—29 Stunden eintrat; die zu Anfang ($t = 2$ Min.) beobachtete Leitfähigkeit ($= \kappa \cdot 10^2$) betrug 0.630, nach 28 $\frac{1}{4}$ Stunden 0.287. Als alle gefundenen Leitfähigkeitswerte als Ordinate und die Zeiten für die verschiedenen Ablesungen als Abszisse in ein Koordinatensystem eingetragen wurden, ergab sich eine Kurve, die zuerst steil abfiel, aber von der Stelle aus, wo die Isatinausscheidung erfolgte, der Abszissenachse fast parallel verlief.

Da in dem System: Isatinsaures Natrium + Salzsäure Natrium- und Chlorionen enthalten sind, wurde zur Kontrolle eine gleich kon-

zentrierte wäßrige Lösung von Chlornatrium (1.168 g reines NaCl in 1 l) auf ihre Leitfähigkeit bei 25° untersucht. Es ergab sich $\kappa = 0.00221$, also $\mu = 110.5$. Zieht man diesen Wert $\kappa = 0.00221$ von dem oben angegebenen Anfangswerte $\kappa = 0.0063$ ab, so erhält man die Zahl 0.0041, der eine gewisse Annäherung an den Wert der spezifischen Leitfähigkeit der freien Isatinsäure bei der Verdünnung (1 Mol in 50 l) zugeschrieben werden darf.

Unter dieser Annahme ist es auch möglich, den Dissoziationsgrad (α) der Isatinsäure bei $v = 50$ zu berechnen. μ_∞ ist bei Säuren mit 19 Atomen, wie sie die Isatinsäure besitzt, 377.5; mithin ist bei Anwendung der Formel $\alpha = \frac{\mu v}{\mu_\infty} = \frac{205}{377.5} = 0.54$.

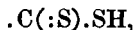
Es erscheint demnach auch durch diese Überlegung ziemlich sicher, daß die Isatinsäure stärker dissoziiert ist als die ihr nahe-stehende *o*-Amidobenzoessäure.

179. J. Houben und H. Pohl: Über Carbithiosäuren. II. Die geschwefelte Essigsäure, OH.CS.SH.

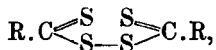
[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. März 1907.)

Vor kurzem berichteten wir in dieser Zeitschrift¹⁾ über einige Synthesen schwefelhaltiger Säuren, einer bis dahin so gut wie unbekanntem Klasse von Verbindungen, die Seitenstücke der Carbonsäuren vorstellen und mit dem Namen Carbithiosäuren belegt wurden. Sie sind frei von Sauerstoff und charakterisiert durch die Gruppe



die anscheinend stärker saure Eigenschaften besitzt als der Carboxylrest. Diese Säuren sind außerordentlich unbeständig und besonders dem Luftsauerstoff gegenüber empfindlich. Sie gehen dabei unter Verlust des Sulphydryl-Wasserstoffs in die Vertreter einer zweiten neuen Körperklasse, die Thioacyldisulfide, über



deren sauerstoffhaltige Analoga bei der Elektrolyse fettsaurer Alkalien durch Zusammentritt zweier Anionen auftreten müßten, aber, wie bekannt, sehr unbeständig und daher erst auf anderem Wege erhalten

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3219 [1906]. Siehe auch Inaugural-Dissertation von H. Pohl, Berlin 1907.