

Das Öl erstarrt beim Abkühlen zu einem festen Körper, der beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle weiße Nadelchen vom Schmp. 103° liefert.

Die Substanz ist Jod-resorcindimethyläther. Aus 2 g Diazoniumsulfat entsteht sie in einer Ausbeute von etwa 1.5 g.

0.1606 g Subst.: 0.1433 g AgJ.

$C_8H_9JO_2$. Ber. J 48.07. Gef. J 48.21.

Der Jodresorcindimethyläther ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, z. B. in Ligroin, Äther, Benzol, Eisessig; etwas weniger reichlich löst er sich in kaltem Alkohol. Zu Grignardschen Synthesen scheint er nicht brauchbar zu sein; die ätherische Lösung konnte bis jetzt weder mit gewöhnlichem, noch mit aktiviertem Magnesium zur Reaktion gebracht werden. Möglicherweise sind hierbei ebenfalls sterische Hinderungen mit im Spiel.

572. G. Bredig und P. F. Ripley: Kinetik der Einführung von Säuren in das Diazoessigester-molekül, besonders mit Hilfe von Neutralsalzen¹⁾.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

I. Falsche Gleichgewichte.

(Einleitende Versuche von W. Fraenkel.)

Während eine reine, wäßrige, ungefähr $\frac{1}{1000}$ -n. Salpetersäurelösung, wie an anderer Stelle gezeigt worden ist²⁾, bei 25° eine wäßrige Diazoessigesterlösung gemäß der Reaktion von Th. Curtius



in $1\frac{1}{2}$ Stunden nach einem exakten Zeitgesetze erster Ordnung bereits um mehr als 90 % katalytisch zersetzt hat, machte W. Fraenkel³⁾ beim Studium des Einflusses von Neutralsalzen auf diese Katalyse die überraschende Beobachtung, daß dieselbe Salpetersäure (genauer 0.000909 Mol. HNO_3 pro Liter) in Gegenwart der tausendfachen Menge (0.909 Mol. KNO_3 pro Liter) ihres Neutral-

¹⁾ Auszug aus den Verhandl. des Naturhist.-med. Vereins. Heidelberg, N. F. IX, 1 [1907]. (Curtius-Festschrift.)

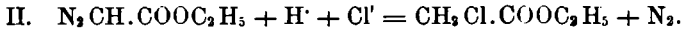
²⁾ W. Fraenkel, Ztschr. für physikal. Chem. 60, 202 [1907]. Dissertation, Heidelberg 1906: Zur chemischen Kinetik des Diazoessigesters.

³⁾ l. c.

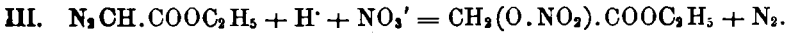
salzes überhaupt keine merkliche Gasentwicklung in der Diazoessigesterlösung erzeugte. Dabei war der Diazoessigester noch als solcher vorhanden, wie die gelbe Farbe der Lösung und die quantitative Stickstoffentwicklung nach Zugabe größerer Mengen Säure zeigte. Daß hier etwa (wie bei Essigsäure und Natriumacetat) die H^+ -Konzentration der Salpetersäure durch isohydrische Wirkung ihres Neutralsalzes so stark zurückgedrängt sein sollte, ist bei einer so starken Säure wie HNO_3 ausgeschlossen. Es mußte also das H^+ -Ion auf irgendeine andere Weise verschwunden sein. Die Versuche wurden nun zunächst (auch mit Zugabe anderer Neutralsalze, wie Na_2SO_4 und $NaCl$) so weitergeführt, daß in drei Parallelversuchen zu gleich konzentrierter Säure (0.000909 Mol. HNO_3) je 0.0909 Mol. KNO_3 oder 0.0909 Mol. Na_2SO_4 oder 0.0909 Mol. $NaCl$ (alle Konzentrationen sind im Reaktionsgemisch verstanden) zugegeben wurden. Das Resultat war, daß hier zwar anfangs etwas Gas entwickelt wurde, daß aber die Entwicklung (im Gegensatz zur Wirkung dieser Säurelösungen bei Abwesenheit der Salze) aufhörte, lange bevor der Diazoessigester quantitativ zersetzt war; denn wieder konnte nachgewiesen werden, daß bei Zugabe frischer Säure die Gasentwicklung wieder einsetzte und so schließlich durch eventuell fortgesetzte Säurezufuhr bis zur quantitativen Menge vermehrt werden konnte. Auch zeigten sich Unterschiede bei Verwendung der verschiedenen Salze. Während in reiner verdünnter Säure eine quantitative Zersetzung des vorhandenen Esters (entsprechend ca. 41 ccm Stickstoffgasentwicklung) stattgefunden hatte, kam jetzt die Reaktion bei Gegenwart von KNO_3 in oben angegebener Konzentration nach Entwicklung von ca. 15 ccm Gas praktisch zum Stillstand, bei Na_2SO_4 bereits nach Entwicklung von ca. 5 ccm, bei $NaCl$ wurden sogar nur 3 ccm entwickelt. Die Beobachtungszeit war ca. 18 Stunden. Es traten also sogenannte »falsche Gleichgewichte« auf. Dieser Befund kann, natürlich mit aller Vorsicht, mit der Erscheinung verglichen werden, die sich bei Fermentwirkungen bisweilen zeigt, daß nämlich das Ferment vor vollständigem Ablauf der Reaktion zerstört wird und diese erst weiter fortschreitet, wenn man neue Fermentmengen als Katalysator hinzugebt¹⁾. Da es sich hier um verhältnismäßig einfache Systeme handelt, konnte der Grund der Erscheinung unschwer nachgewiesen werden. Es war nämlich eine Nebenreaktion zwischen Katalysator und Substrat eingetreten, durch welche der Katalysator, nämlich das H^+ -Ion, ver-

¹⁾ Vergl. Tammann, Ztschr. für physiol. Chem. **16**, 285 [1892]; Ztschr. für physikal. Chem. **18**, 428 [1895]; Bredig, Spiro Ashers Ergebnisse der Physiologie **1** [1], 191 [1902]; E. Stern, Ztschr. für physikal. Chem. **50**, 525 [1905].

braucht wurde, bei Verwendung von Cl' z. B. die folgende Chloressigesterbildung:



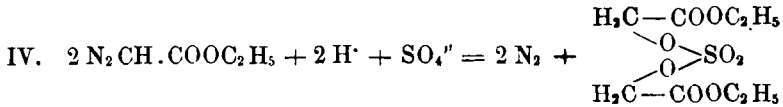
Bei Zusatz von KNO₃ zur Salpetersäure kann sich analog ein Salpetersäureester des Glykolsäureäthylesters bilden:



Dieser Befund stimmt mit den bereits von Curtius¹⁾ beobachteten Tatsachen gut überein. Beim Studium der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren fand dieser Forscher nämlich bereits, daß durch sie (außer bei der, wie wir jetzt wissen, nur sehr wenig ionisierten Flußsäure) neben Glykolsäureester die halogenierten Essigester gebildet werden. Es ließ sich nun zeigen, daß diese zwei Reaktionen auch noch in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen eintreten, und, entsprechend der Ionentheorie, daß man die Halogenwasserstoffsäure nicht als solche direkt anzuwenden braucht, da H'-Ion aus einer beliebigen Säure und Halogenion aus einem beliebigen Neutralsalz dieselben Resultate geben. Daß H'-Ion verschwunden war, konnte in den vorliegenden Versuchen aus dem Aufhören der gasentwickelnden, katalysierten Reaktion, in anderen auch direkt aus der Abnahme des Säuretiters geschlossen werden. Auch der Nachweis, daß die entstehende organische Verbindung Chlor enthielt, konnte geführt werden, indem im ätherischen Auszug des Reaktionsgemisches Chlor nachgewiesen werden konnte. Um die Erscheinung zu verstärken und deutlicher zu machen, wurde in folgender Weise verfahren: Eine mäßig konzentrierte Lösung von Chlornatrium wurde mit etwas (ca. 1 g) Diazoessigester versetzt und nun Alkohol zugegeben, bis das System homogen geworden war. Ein Tropfen Methylorange färbte die Lösung gelb. Nun wurde tropfenweise eine ungefähr normale Säure (Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure) zugegeben, bis Rotfärbung eintrat. Es begann Gasentwicklung, nach kurzer Zeit war die Farbe wieder in gelb. umgeschlagen, die Säure war also neutralisiert worden. Als man wieder neue Säure hinzugab, verschwand sie wieder, und das konnte fortgesetzt werden, bis auch nach Erwärmen die Rötung, also saure Reaktion, bestehen blieb; dann war aller Diazoessigester verbraucht. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Äther mehrere Male ausgeschüttelt, der Äther auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit etwas alkoholischem Kali verseift. Die angesäuerte Lösung zeigte dann mit Silbernitrat starke Chlorreaktion. Daß diese nicht etwa aus dem Chlornatrium stammte, wurde in einem blinden Versuche ohne Ester gezeigt. In ganz ana-

¹⁾ Diese Berichte 17, 955 [1884].

loger Weise konnte gezeigt werden, daß bei Natriumsulfat-Zusatz an Stelle des Stickstoffs neben Wasserstoff auch SO_4 in das Diazoestermolekül eintritt. Auch hier konnte nach dem Ausäthern und Verseifen das SO_4 durch BaCl_2 nachgewiesen werden. Es ist in letzterem Falle vermutlich die folgende Reaktion eingetreten:



Die Isolierung dieses Körpers sowie des analogen Salpetersäureesters des Glykolsäureesters, die noch nicht bekannt zu sein scheinen, soll bald versucht werden, es wird auf eine Trennung dieser »Doppel-ester« von dem gleichzeitig nach Reaktion (I) mitentstehenden Glykolsäureester ankommen.

Die »Nebenreaktionen« (II), (III) und die analoge Sulfatreaktion (IV) werden sich in den reinen verdünnten Säuren HCl , HNO_3 und H_2SO_4 auch ohne Gegenwart ihrer Neutralsalze abspielen können, aber entsprechend der dann viel geringeren Anionenkonzentrationen werden sie dann im Verhältnis zu der durch ihr H^+ -Ion gleichzeitig sehr rasch katalysierten gewöhnlichen Glykolsäureesterbildung (I) mehr im Hintergrund bleiben. Die Nebenreaktionen verraten sich schon oft durch scheinbare Abnahme der katalysierenden Säurewirkung, d. h. durch scheinbare Abnahme der monomolekularen Geschwindigkeitskonstante für die Stickstoffentwicklung während des kinetischen Versuches. So fanden wir, daß mit HNO_3 in Konzentrationen von 0.000909 Mol. konstante, mit gleich konzentrierter H_2SO_4 etwas sinkende und bei HCl stärker fallende Geschwindigkeitskonstanten der nach einer Gleichung erster Ordnung für eine reine katalytische Reaktion (I) berechneten Stickstoffentwicklung beobachtet wurden; die Neigung des Diazoesters zur Bildung der verschiedenen Säureester aus H^+ -Ion und Säureanion ist also bei den verschiedenen Säuren verschieden groß, am größten bei HCl , kleiner bei H_2SO_4 , noch geringer bei HNO_3 .

II. Kinetik der Nebenreaktion.

Es sollte nun untersucht werden, unter welchen Umständen und wie stark diese Nebenreaktion in den Vordergrund zu treten vermag, einmal um die dadurch bedingten eventuellen Störungen bei der in manchen anderen Fällen¹⁾ bereits trefflich bewährten, sehr scharfen, analytischen H^+ -Ionbestimmung durch Diazoessigesterkatalyse beurteilen zu können, andererseits aber auch, um zu zeigen, wie

¹⁾ Vergl. z. B. E. Spitalsky, Über den Zustand der Chromate und der Chromsäure in wäßriger Lösung. Ztschr. für anorg. Chem. 54, 265 [1907].

man durch bestimmte Variation der Versuchsbedingungen selbst in wäßriger Lösung, besonders durch richtige Wahl der Konzentrationen, nach den Grundsätzen der chemischen Kinetik daselbe Ausgangsmaterial, hier also den Diazoessigester, bald hauptsächlich in die eine Reaktionsbahn (Aufnahme von Wasser an Stelle des Stickstoffs in das Essigestermolekül), bald hauptsächlich in die andere Reaktionsbahn (Aufnahme der Säure an Stelle des Stickstoffs in das Essigestermolekül) lenken kann.

Haben wir in der Lösung z. B. anfänglich neben einander Diazoessigester, H^+ -Ion und Cl^- -Ion, so können sich also gleichzeitig neben einander folgende beiden Simultanreaktionen¹⁾ abspielen, nämlich

die Glykolsäureesterbildung (die »katalytische Hauptreaktion«) I, bei welcher das H^+ -Ion nur als Katalysator wirkt und seine Konzentration nicht vermindert,

und gleichzeitig die Chloressigesterbildung (die sogenannte »Nebenreaktion« -oder »Doppelesterbildung«) II, bei welcher das H^+ -Ion auch als Reaktionskomponente zugleich mit dem Anion Cl^- verbraucht wird.

Für die Hauptreaktion (I) ist bereits von W. Fraenkel (l. c.) die folgende isotherm-kinetische Gleichung (1) festgestellt:

$$\frac{dz}{dt} = k_h \cdot C_{\text{Diazoester}} \cdot C_{H^+} \dots \dots \dots (1),$$

worin z die jeweilige Konzentration des gebildeten Glykolsäureesters, $C_{\text{Diazoester}}$ die jeweilige Konzentration des noch vorhandenen Diazoessigesters, C_{H^+} die jeweilige Konzentration des noch vorhandenen Wasserstoffions, alle in Mol. pro Liter Reaktionsgemisch, k_h die Geschwindigkeitskonstante der Hauptreaktion I in Gegenwart von $1-n$ H^+ -Ion und t die Zeit in Minuten bedeuten.

Für die Nebenreaktion (II) gelte die isotherm-kinetische Gleichung (2):

$$\frac{dy}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{Diazoester}} \cdot C_{H^+} \cdot f_{Cl^-} \dots \dots \dots (2),$$

worin y die jeweilige Konzentration des gebildeten Chloressigesters, f_{Cl^-} eine vorläufig unbekannte Funktion²⁾ der jeweilig noch vorhan-

¹⁾ Vergl. Ostwald, Lehrbuch II (2), S. 244—251; Wegscheider, Ztschr. f. physik. Chem. 30, 593 [1899]; 35, 513 [1900]; 39, 257 [1902]; Sitzungsber. d. Wiener Akademie, Mathem.-naturwiss. Klasse, Bd. 109, Abteil. 2a, 699 [1900]; 110 [1901].

²⁾ f_{Cl^-} soll »symbat« mit $\frac{dy}{dt}$ sein (vergl. Luther, Ztschr. f. Elektr. 13, 99 [1906]). Die einfachste Annahme $f_{Cl^-} = C_{Cl^-}$ hat sich bisher durch unsere Versuche nicht begründen lassen. Es wäre übrigens auch möglich, daß für die Doppelesterausbeute die Konzentration der eintretenden undissoziierten Säure maßgebend ist, die ja auch mit der Konzentration ihres Anions, also hier des Chlorions, symbat ist.

denen Chlorion-Konzentration und k_2 , die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (II) bedeuten.

Durch Division der kinetischen Gleichungen (1) und (2) erhalten wir eine Beziehung zwischen der Zunahme des Glykolsäureesters und der des Chloressigesters, welche in jedem Zeitelemente der Reaktion erfüllt ist:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_2}{k_h} \cdot f_{Cl'} \dots \dots \dots (3).$$

Nennen wir x die Menge des pro Liter Reaktionsgemisch entwickelten freien Stickstoffgases in Molen oder, was dasselbe ist, die jeweilig insgesamt durch beide Reaktionen zersetzte Anzahl Mole Diazoessigester, so haben wir natürlich die stöchiometrische Beziehung:

$$x = y + z \dots \dots \dots (4)$$

und erhalten daher durch Eliminierung von z aus der kinetischen Gleichung (3) auch eine Beziehung zwischen y und x , also zwischen der gebildeten Menge Chloressigester und der nach beiden Reaktionen (I) und (II) gleichzeitig insgesamt zersetzten Menge Diazoessigester in jedem Augenblick des isothermen, chemischen Vorganges:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\frac{k_2}{k_h} \cdot f_{Cl'}}{1 + \frac{k_2}{k_h} \cdot f_{Cl'}} \dots \dots \dots (5).$$

Wir sehen also, daß die Chloressigesterbildung y um so mehr im Verhältnis zur totalen Diazozersetzung x zunimmt, die prozentische Ausbeute $\frac{100 y}{x}$ der Nebenreaktion an Chloressigester also um so größer sein wird, je konzentrierter das Anion Cl' ist. Dagegen wird diese Ausbeute unabhängig sein von der ursprünglichen Konzentration des Diazoessigesters und des Wasserstoffions. Diese Voraussagen der Theorie haben sich in der Tat in den folgenden Versuchen bestätigt.

III. Abhängigkeit der Ausbeute an Halogenester von der Konzentration der Säure, des Diazoesters und des Neutral-salzes.

(Nach Versuchen von P. F. Ripley.)

Um das Verhältnis $100 \frac{y}{x}$, d. h. die prozentische Ausbeute an Chloressigester (d. h. Mol. gebildeten Chloressigesters pro 100 Mol. zersetzten Diazoessigesters, von welchem natürlich der Rest gleichzeitig in Glykolsäureester umgewandelt ist) oder um, wie wir kurz sagen wollen, die »Prozente Nebenreaktion« zu bestimmen, wurde zu

einer Lösung von Diazoessigester und eventuellen Salzen eine bekannte Menge Säure (meist in rein wäßriger Lösung) hinzugegeben und das Gemisch bei 25° digeriert, bis die gasvolumetrisch unter Schütteln gemessene Stickstoffentwicklung, die ein Maß für x gab, beendet war. Dann wurde die Flüssigkeit viermal mit Äther oder Benzol ausgeschüttelt und der ätherische und benzolische Auszug mit alkoholischem Kali meist länger als 24 Stunden in verschlossenen Gefäßen zwecks Verseifung stehen gelassen. Schließlich wurden Äther oder Benzol und Alkohol abdestilliert und im Rückstand das Halogen als Maß y für den gebildeten Halogenessigester nach Volhard mit Silber und Rhodan ammonium titriert. Man erhielt so folgende Resultate, die mit obiger kinetischer Betrachtung in guter Übereinstimmung stehen:

Zunächst beweist die Konstanz der Zahlen in der letzten Kolumne der Tabelle 1, daß in der Tat in einem Gemisch von Diazoessigester, Salzsäure und Chlornatrium die »Prozente Nebenreaktion« unabhängig von dem anfänglichen Konzentrationsverhältnis zwischen Ester, Säure und Salz sind, wenn nur die anfängliche Konzentration des gesamten (aus Salzsäure und Salz stammenden) Chlorions dieselbe ist:

Tabelle 1.

(Variation der anfänglichen Säure- und Salzkonzentration.
Konstantes anfängliches Gesamtchlor.)

C anfänglich Diazoester Mol. i. Liter	C anfänglich Salzsäure Mol. i. Liter	C anfänglich Na Cl	C anfänglich Gesamtchlor	$100 \frac{y}{x} = \%$ Nebenreaktion
0.1	0.2	0.4	0.6	53.8
0.1	0.3	0.3	0.6	53.6
0.1	0.5	0.1	0.6	53.9

Ebenso beweist Tabelle 2, daß bei derselben anfänglichen Gesamtchlormenge und bei gleicher anfänglicher Säuremenge die Prozente Nebenreaktion unabhängig von der ursprünglichen und variierten Estermenge sind.

Wir sehen aber schon in Tabelle 2, daß die prozentische Ausbeute (letzte Kolumne) an Chloressigester mit steigendem Gesamtchlor (vierte Kolumne) steigt und nur von dieser, nicht aber von der Diazoestermenge¹⁾ (erste Kolumne), abhängt.

¹⁾ Ein sekundärer, aber sehr geringer, sinkender Gang von $\frac{y}{x}$ mit steigender Diazoestermenge, der freilich die Fehlergrenze nur eben überschreitet, scheint allerdings im letzten Abschnitte der Tabelle 2 vorhanden zu sein.

Tabelle 2.

(Variation der anfänglichen Estermenge; konstante anfängliche Säure- und Gesamtchlor-konzentration.)

C anfänglich Diaoester	C anfänglich Salzsäure	C anfänglich NaCl	C anfänglich Gesamtchlor	$100 \frac{y}{x} = \%$ Nebenreaktion
0.1	0.1	0.1	0.2	31.1
0.2	0.1	0.1	0.2	30.7
0.1	0.1	0.3	0.4	44.4
0.2	0.1	0.3	0.4	44.4
0.1	0.1	0.5	0.6	53.6
0.2	0.1	0.5	0.6	52.5
0.05	0.4	0.2	0.6	56.0)
0.05	0.4	0.2	0.6	55.9)
0.10	0.4	0.2	0.6	55.0)
0.10	0.4	0.2	0.6	54.6)
0.30	0.4	0.2	0.6	52.3)
0.30	0.4	0.2	0.6	51.9)

In der Tat steigt auch, wie die kinetischen Formeln (3) und (5) verlangen, in Tabelle 3 letzter Kolumne bei konstanter anfänglicher Diazoester- und Salzsäuremenge die Chloressigester-ausbeute mit steigendem Zusatz an Kochsalz (Kolumne 3), weil dadurch das Gesamtchlor (Kolumne 4) vermehrt wird.

Tabelle 3.

(Variable Kochsalzmengende; konstante Säure- und Diazoestermenge.)

C anfänglich Diaoester	C anfänglich Salzsäure	C anfänglich NaCl	C anfänglich Gesamtchlor	$100 \frac{y}{x} = \%$ Nebenreaktion
0.08	0.1	0.0	0.1	22.4)
0.08	0.1	0.0	0.1	22.6)
0.08	0.1	0.1	0.2	33.3
0.08	0.1	0.2	0.3	41.9)
0.08	0.1	0.2	0.3	40.9)
0.08	0.1	0.3	0.4	46.7
0.08	0.1	0.4	0.5	51.2
0.08	0.1	0.5	0.6	56.0)
0.08	0.1	0.5	0.6	53.9)

Damit sich Chloressigester bildet, ist natürlich jedenfalls neben Cl' auch H' nötig, aber es ist trotzdem nach dem Gesagten für die prozentische Ausbeute $100 \frac{y}{x}$ gleichgültig, wie groß die anfängliche

Konzentration des H'-Ions ist ¹⁾, also ob man dasselbe in Form von Salzsäure oder Essigsäure hinzugibt, wenn nur die anfängliche Cl'-Konzentration dieselbe ist. Dies wird in folgender Tabelle 4 durch die Übereinstimmung zwischen den Zahlen der zweiten und fünften Kolumne bei gleichem anfänglichen Gesamtchlorgehalt (also in derselben Horizontalreihe) bewiesen, obwohl in dem einen Fall (Versuchsreihe α) nur Salzsäure, im anderen Falle (Versuchsreihe β) ein Gemisch von wenig Essigsäure und viel Kochsalz auf den Diazoester, also sehr verschiedene H'-Ionkonzentrationen, eingewirkt hatten.

Tabelle 4.

Stets: C anfänglich = 0.1 Diazoester				
Versuchsreihe α mit Salzsäure allein		Versuchsreihe β mit Essigsäure und Kochsalz		
C anfängl. Salzsäure	$100 \frac{y}{x} = \%$ Neben- reaktion	C anfängl. Essig- säure	C anfängl. NaCl	$100 \frac{y}{x} = \%$ Neben- reaktion
0.1	20.6	0.1	0.1	19.5
0.5	50.0	0.1	0.5	48.2
1.0	63.0	0.1	1.0	65.3
2.0	75.5	0.1	2.0	74.8

Die prozentische Ausbeute $100 \frac{y}{x}$ an Chloressigester ist also bei derselben Cl'-Konzentration unabhängig von Art und Konzentration der freien Säure, wenn nur hinreichende Äquivalente von ihr gegenwärtig sind, um den Chloressigester überhaupt stöchiometrisch liefern zu können²⁾. Dagegen ist die Geschwindigkeit, mit welcher diese Ausbeuten erreicht werden, bzw. der Diazoester dabei zersetzt wird, natürlich ebenso sehr wie von der Cl'-Konzentration, auch von der Konzentration des H'-Ions, also auch von Art und Konzentration der angewandten Säure, abhängig.

Im allgemeinen können wir aus unseren Formeln und deren experimenteller Bestätigung den Schluß ziehen, daß bei Behandlung des Diazoessigesters mit einer wäßrigen Säurelösung sich das Ausbeute-

¹⁾ Wenn nur überhaupt eine stöchiometrisch hinreichende Menge Säure vorhanden ist.

²⁾ Anmerkung: Natürlich ist dabei auch Voraussetzung, daß das Anion der freien, von Salzsäure verschiedenen Säure selbst indifferent gegen Diazoessigester ist, wie z. B. in unserem Beispiel bei den obigen Konzentrationen das Acetion.

verhältnis immer mehr zuungunsten des Glykolsäureesters und zu gunsten des (durch Eintritt der Säure selbst in das Diazoessigester-molekül gebildeten) »Doppelesters« vom Typus des Chloressigesters verschoben wird, je mehr wir die Anionenkonzentration der betreffenden Säure durch Konzentrierung derselben oder durch Zugabe ihres Neutralsalzes erhöhen. Wir können also die »Reaktionsbahn« des Diazoessigesters durch bewußte Anwendung der Ionentheorie beeinflussen und so z. B. sogar eine Säure wie die Salpetersäure durch die Gegenwart ihres Neutralsalzes zu einer Synthese mit Hilfe des Massengesetzes zwingen, zu der sie sonst in verdünnter, wäßriger Lösung wenig Neigung hat.

Aus dem eben Gesagten ist also erwiesen, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Glykolsäureesters und diejenige des Chloressigsäureesters gleichzeitig dieselbe Funktion der Wasserstoffion- und der Diazoessigester-konzentration ist.

Die quantitative Abhängigkeit von der Konzentration des Chlorions (allgemeiner des in der Nebenreaktion mitreagierenden Anions), d. h. die genaue Form der Funktion $f(C_{Cl})$, konnte jedoch bisher nicht sicher ermittelt werden, sie ist aber nach unseren Versuchen jedenfalls die, daß es in irgend einer Weise nur auf die Konzentration des Chlors im Ionenzustand ankommt, unabhängig davon, ob man das Chlorion als Salzsäure oder in Form irgend eines salzsauren Salzes in die Lösung gebracht hat. Es sind nämlich äquivalente Lösungen verschiedener Chloride, wenn sie nur gleich stark ionisiert sind, auch für die »Prozente Nebenreaktion« quantitativ gleich wirksam. In der Tat geben die äquivalenten, halbnormalen Lösungen der Chloride des Na, K, NH_4 , Mg, Ca, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Al alle entsprechend der Ionentheorie gleiche Ausbeute an Chloressigester, wie die Kolumnen $100 \frac{y}{x}$ der folgenden Tabelle 5 beweisen:

Tabelle 5.
Einfluß äquivalenter Mengen verschiedener Chloride.

Stets: C $\frac{\text{anfängl.}}{\text{Diazoester}} = 0.1$; C $\frac{\text{anfängl.}}{\text{HCl}} = 0.1$; C = 0.5 äquiv. Chlorid			
	$100 \frac{y}{x} = \%$ Nebenreaktion		$100 \frac{y}{x} = \%$ Nebenreaktion
NaCl	53.6	$\frac{1}{2}$ MnCl ₂	51.8
NH ₄ Cl	54.4	$\frac{1}{2}$ CoCl ₂	52.5
$\frac{1}{2}$ MgCl ₂	54.0	$\frac{1}{2}$ NiCl ₂	53.1
$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	52.4	$\frac{1}{2}$ ZnCl ₂	51.3
$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	52.1	$\frac{1}{2}$ AlCl ₃	52.3
		$\frac{1}{2}$ CdCl ₂	41.6

Wie man ebenfalls nach der Ionentheorie aus der elektrischen Überführung und Leitfähigkeit und dem sonstigen Verhalten des Cadmiumchlorids in Lösung voraussagen konnte, gibt dieses eine geringere prozentische Ausbeute an Chloressigester, da es weniger Chlorion enthält als die äquivalenten Mengen der anderen Salze, welche ihrerseits unter sich nach A. A. Noyes¹⁾ nahezu gleiche Ionenkonzentration besitzen.

IV. Abhängigkeit der Halogenester-ausbeute von der Natur des Halogen-anions.

Schließlich wurde noch untersucht, wie weit *ceteris paribus* die Nebenreaktion vorwiegt, wenn an Stelle des Chlorions das Bromion oder das Jodion auf den Diazoessigester in wäßriger Lösung neben Wasserstoffion einwirkt. Hier ließ man in Parallelversuchen bei 25° in Gegenwart derselben (natürlich zuletzt hinzugesetzten) Menge Essigsäure pro Liter auf dieselbe Menge Diazoessigester äquivalente Konzentrationen von KCl oder KBr oder KJ in Lösung einwirken und bestimmte dann den gebildeten Halogenester, d. h. die Prozente Nebenreaktion.

Tabelle 6.
Variation der Art des Anions.

C anfänglich = 0.1; C anfänglich = 0.1; C anfängl. = 0.5 Mol. pro Diazoester Essigsäure Salz Liter	
	100 $\frac{y}{x}$ = % Nebenreaktion
KCl	48.7
KBr	66.7
KJ	84.3

Man sieht aus Tabelle 6, daß *cet. par.* das Jodion eine größere Tendenz hat, den Stickstoff im Diazoessigester zu ersetzen als das Bromion und dieses wieder eine größere als das Chlorion. Dies ist übrigens auch die umgekehrte Reihenfolge ihrer »Ionisierungstendenz« (Abegg und Bodlaender). Für die Ausbeute an Jodessigester konnte ebenfalls gezeigt werden, daß es auf den Ionenzustand des Halogenions ankommt, denn aus 0.1-molarem Diazoester und 0.1-n. Essigsäure entstanden mit 0.1-äquivalentnormalem CdJ, nur 33.7% Jodessigester, während mit der äquivalenten Konzentration an Jodkalium, welches bekanntlich erheblich stärker ionisiert ist, 54.7% Jodessigester erhalten wurden.

¹⁾ Ztschr. für physikal. Chem. 9, 603 [1892].

Wir sehen also in den von Curtius entdeckten eleganten Reaktionen des Diazoessigesters ein schönes Beispiel, wie die verschiedenen gleichzeitigen Reaktionsbahnen eines Körpers sich sowohl zeitlich als auch bezüglich der Ausbeuteverhältnisse mit Hilfe der chemischen Kinetik und Ionentheorie beeinflussen lassen.

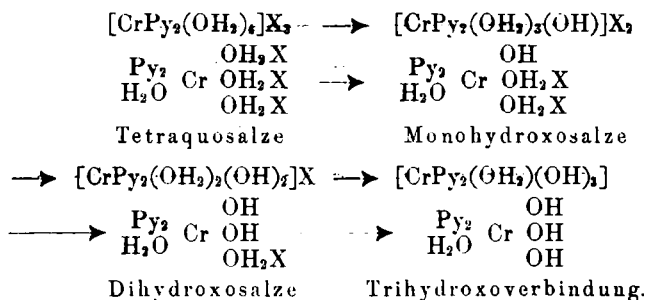
Heidelberg, April 1907. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

573. P. Pfeiffer: Hydroxopyridinchromsalze.
(Beitrag zur Kenntnis der additiven Salzbildung bei Metallhydroxyden.)

[Experimentell bearbeitet von W. Osann.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

Wie ich vor kurzem gezeigt habe¹⁾, leiten sich von den Tetraquodipyridinchromsalzen, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{X}_3$, durch systematischen Entzug von Säuremolekülen drei Reihen von Hydroxokörpern ab: Monohydroxosalze, Dihydroxosalze und eine Trihydroxoverbindung.



Das genauere Studium der Eigenschaften dieser Hydroxoverbindungen ergab vor allem die wichtige Tatsache, daß die Salzbildung mit Säuren bei ihnen kein Substitutionsprozeß ist, sondern einen Additionsvorgang darstellt, bei dem Aquosalze (Oxoniumsalze) entstehen. Mittlerweile ist nun die additive Salzbildung von Werner²⁾ und von mir³⁾ bei einer größeren Zahl sonstiger Metallhydroxyde aufgefunden worden; außerdem gelang es mir aber auch, das experimentelle Material in der Pyridinchromreihe erheblich zu vermehren, so

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1864 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 272, 468, 2614 [1907].

³⁾ Diese Berichte **40**, 3126 [1907]; diese Berichte **40**, 3830 [1907].