

**191. A. Hantzsch: Über die Konstitution der Carbonsäuren sowie über die optischen und chemischen Vorgänge bei der Bildung von Estern, Salzen und Ionen.**

(Eingegangen am 29. Juni 1917.)

Die Konstitution der Carbonsäuren ist bekanntlich im Sinne der Strukturchemie längst eindeutig durch die allgemein angenommene Strukturformel  $R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$  bestimmt. Deshalb ist zunächst kurz darzulegen, inwieweit das Verhalten der Carbonsäuren mit dieser Formel nicht übereinstimmt, und in welchem Sinne deren Konstitution durch eine Veränderung oder Erweiterung dieser üblichen Strukturformel ausgedrückt werden muß.

Die Strukturchemie basiert auf dem Verhalten der nicht ionisierbaren Kohlenstoffverbindungen, vermag aber die Eigenart der Elektrolyte und überhaupt den Zustand der Ionisierbarkeit und Ionisation nicht befriedigend zu erklären bzw. formell darzustellen. So sind schon die einfachsten organischen Elektrolyte, die Carbonsäuren, nach ihrer obigen üblichen Strukturformel durchaus nicht wesentlich anders konstituiert als die nächst verwandten Nichtelektrolyte; sie erscheinen also genau wie die Alkohole, ja sogar wie die Basen als Hydroxylverbindungen. So ist auch die in dieser Strukturformel  $R.CO.OH$  nicht auszudrückende übliche Erklärung ihrer Natur als Säuren durch die indirekt acidifizierende Wirkung des Carbonyls auf das Hydroxyl-Wasserstoffatom im Prinzip genau gleich der früher weitverbreiteten, aber irrümlichen Erklärung der sauren Natur des Acetessigesters durch die indirekt acidifizierende Wirkung zweier Carbonyle auf das Methylen-Wasserstoffatom, erscheint also mindestens als verdächtig und unwahrscheinlich. Ebenso kann die Tatsache, daß diese Sauerstoffsäuren gerade bei ihrer gelindesten chemischen Veränderung, nämlich bei ihrer durch Wasser erfolgenden Ionisation, nicht Hydroxyl, sondern Wasserstoff als Ion abspalten, strukturell nur unvollkommen erklärt, formell aber überhaupt nicht wiedergegeben werden. Weit besser läßt sich dagegen der Zustand der Ionisierbarkeit des Säure-Wasserstoffs bekanntlich durch die Entwicklungen A. Werners über ionogene Bindung erklären und durch dessen komplexähnliche Formen der Sauerstoffsäuren darstellen; also z. B. für die Schwefelsäure durch die Koordinationsformel  $H \begin{pmatrix} O & O \\ & S \\ O & O \end{pmatrix} H$  und für die Carbonsäuren durch die analoge Koordinationsformel  $R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \Big\} H$ . Denn hiernach sind die als Kationen abdissoziierbaren Atome in bezug

auf das zentrale (S- oder C-)Atom in zweiter Sphäre, also indirekt, aber an zwei Sauerstoffatome direkt gebunden, und so kann deren schon im nicht ionisierten Zustande bestehende Eigentümlichkeit der Ionisierbarkeit durch das Vorhandensein der charakteristischen ionogenen Bindung erklärt und formell ausgedrückt werden: Die Kationen sind infolge ihrer gleichzeitigen (ionogenen) Bindung an mindestens zwei Sauerstoff- (oder andere negative) Atome bereits so locker und so beweglich gebunden, daß sie bei gewissen, später zu erörternden chemischen Veränderungen wirklich abdissoziieren.

Die vorliegende Arbeit bringt nun eine prinzipielle Entscheidung über diese Fragen, also eine Konstitutionsbestimmung der Carbonsäuren in dem Sinne, daß nachgewiesen werden wird, ob und unter welchen Bedingungen sie als wahre Hydroxylverbindungen der älteren Strukturformel oder als Koordinationsverbindungen der Komplexformel bzw. einem Gleichgewichte zwischen beiden Typen entsprechen.

Diese subtilen konstitutiven Unterschiede haben sich durch den Nachweis und die Deutung optischer Differenzen zwischen gewissen Carbonsäuren und ihren einfachsten Derivaten, ihren Salzen und Estern, erkennen und erklären lassen und zwar durch experimentelle Vervollständigung meiner früheren Arbeiten über die Absorption der Fettsäuren<sup>1)</sup> sowie der Chlor-essigsäuren<sup>2)</sup> und ihrer Derivate, aber auch unter Bezugnahme auf die von Prof. Dr. K. Schaefer im hiesigen Laboratorium ausgeführte wichtige Untersuchung über die Absorption der Salpetersäure und ihrer Derivate<sup>3)</sup>.

Diese zuerst durch optische Verschiedenheit nachgewiesenen konstitutiven Verschiedenheiten haben sich alsdann auch chemisch durch verschiedenes Verhalten der Carbonsäuren bei gewissen Reaktionen bestätigen lassen.

Zunächst folgen die optischen Ergebnisse und die aus ihnen zu ziehenden Schlüsse in kurzer Zusammenfassung.

I. Direktes Resultat: Alle Alkali- und Erdalkalisalze einer und derselben Fettsäure sind unter einander optisch identisch, ebenso alle Alkylester. Dagegen sind diese Salze von den Alkylestern optisch stets verschieden: die Salze absorbieren stets am schwächsten, die Ester stets am stärksten. Die freien Säuren absorbieren je nach ihrer Natur und nach der der Lösungsmittel in den meisten Fällen mittelstark, sind aber in einem wichtigen und bisher einzigen Spezialfall einerseits mit ihren Salzen und andererseits mit ihren Estern optisch identisch. Dies gilt für die Trichlor-essigsäure; sie absorbiert

<sup>1)</sup> B. 46, 3570 [1913].    <sup>2)</sup> Ph. Ch. 96, 624 [1914].

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 97, 285; 98, 70 [1916].

in wäßriger Lösung und in Petroläther ebenso schwach wie ihre Salze, aber in Alkohol und Äther ebenso stark wie ihre Ester.

II. Als indirektes Resultat hat sich, in scheinbarem Widerspruch hierzu, ergeben, daß alle diese optischen Differenzen weder bedingt sein können durch die Verschiedenheit der Lösungsmittel, noch durch Verschiedenheit der Assoziation oder umgekehrt der Dissoziation, noch durch die chemische Verschiedenheit zwischen dem sauren Wasserstoffatom und den dafür eingeführten Alkali- oder Erdalkalimetallen bezw. Alkoholradikalen; oder kurz mit andern Worten: es kann nachgewiesen werden, daß an sich, also bei Identität der Konstitution, jede Fettsäure mit ihren Alkali- und Erdalkalisalzen sowie mit ihren Alkylestern eigentlich optisch identisch sein sollte. Hieraus folgt — als einzige mögliche Lösung dieses scheinbaren Widerspruchs — mit Notwendigkeit als Hauptergebnis dieser Untersuchung der Satz:

Die oben gekennzeichneten wesentlichen (d. i. weit außerhalb der Fehlergrenzen der Absorptionsmethode liegenden) optischen Verschiedenheiten zwischen Salzen, Estern und Säuren sind verursacht durch chemische, also konstitutive Verschiedenheiten.

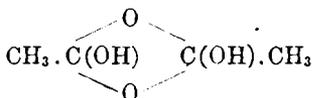
Folgende Feststellungen bilden die Grundlagen dieses wichtigen Schlusses:

1. Der optische Effekt aller chemisch und optisch indifferenten Lösungsmittel auf die Lichtabsorption gelöster Stoffe von unveränderlicher Konstitution ist so gering, daß er praktisch vernachlässigt werden kann. Daß diese in der vorangehenden Arbeit nachgewiesene Tatsache auch speziell für die Fettsäure-Derivate gilt, folgt aus der optischen Identität von homogenen Fettsäure-Estern mit ihren Lösungen in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, in Äther, Hexan oder Petroläther<sup>1)</sup>; ferner aus der optischen Identität von homogener Essigsäure und von Trichlor-essigsäure mit ihren Lösungen in Petroläther und Wasser<sup>2)</sup>. Danach sind also selbst die zwei chemisch verschiedensten Lösungsmittel (Petroläther und Wasser), so lange sie nicht chemisch, d. i. konstitutiv verändernd wirken, auch optisch nicht merklich wirksam.

2. Daß Assoziation optisch vernachlässigt werden kann, folgt aus der optischen Identität von homogener, bekanntlich dimolekular assoziierter Essigsäure mit deren monomolekularen wäßrigen Lösung (wobei die geringe Ionenkonzentration der letzteren optisch vernachlässigt werden darf). Damit wird übrigens auch die ältere Ansicht, daß

<sup>1)</sup> B. 46, 3571 [1913].    <sup>2)</sup> Ph. Ch. 96, 624 [1914].

dimolekulare Essigsäure als ein ringförmig konstituiertes, wirkliches Polymeres, ähnlich dem Paraldehyd, im Sinne der Formel



aufzufassen sei, endgiltig ausgeschlossen.

3. Daß elektrolytische Dissoziation auch hier ein optisch indifferenten Vorgang ist, folgt für die Carbonsäuren am überzeugendsten aus der optischen Identität von Trichloressigsäure in Petroläther mit ihren wäßrigen, auch stark verdünnten Lösungen, und für alle fettsauren Salze aus der Giltigkeit von Beers Gesetz für deren Lösungen bei jeder Konzentration.

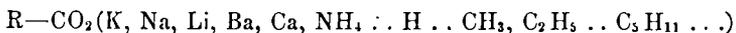
4. Auch die Salzbildung der Carbonsäuren, d. i. der Ersatz des ionisierbaren Wasserstoffs durch die optisch fast indifferenten Alkali- und Erdalkali-Metallionen, bringt optisch keinen merklichen Effekt hervor; denn undissoziierte Trichlor-essigsäure (in Petroläther) ist, wie ich nachgewiesen habe, mit ihren sämtlichen Salzen farbloser Kationen optisch identisch — oder mit anderen Worten: die chemischen Unterschiede zwischen Wasserstoff und diesen positiveren Kationen, sowie die Unterschiede zwischen deren Atomgewichten (von  $\text{H} = 1$  bis  $\text{Ba} = 137$ ) bedingen keine merklichen optischen Unterschiede.

5. Aber auch die Esterbildung der Carbonsäuren ist an sich, also bei Ausschluß konstitutiver Änderungen, innerhalb des in Betracht kommenden Ultraviolett-Gebietes ein optisch indifferenten Vorgang. Dies läßt sich bereits daraus ableiten, daß erstens die Substitution von Alkylen für die Wasserstoffatome des Wassers in diesem Spektralgebiete optisch wirkungslos ist, daß also Alkohol als monalkyliertes Wasser und Äther als dialkyliertes Wasser in dem Absorptionsgebiete der Fettsäure-Derivate ebenso durchlässig sind wie Wasser; ferner daraus, daß alle Carbonsäure-Ester (vom Methylformiat und -acetat bis zum Amylformiat und -acetat) optisch identisch sind. Oder mit anderen Worten: da die Größe der Alkyle, wenn sie an Sauerstoff gebunden sind, optisch ebenso wenig in Betracht kommt wie die Größe der Atomgewichte der Metallionen, so verhält sich ein Hydroxyl-Wasserstoffatom optisch wirklich wie das erste, anorganische Glied der Alkyle  $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$ , für den Fall  $n = 0$ . Deshalb sollten also auch alle Carbonsäuren, wenn sie unter allen Bedingungen nach der üblichen (nicht modifizierten) Strukturformel  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$  wahre Hydroxylverbindungen wären, optisch identisch mit ihren Estern sein. Dies gilt auch tatsächlich, aber nur unter gewissen Bedingungen, näm-

lich für die ätherischen und alkoholischen Lösungen aller Carbonsäuren — eine Tatsache, die später erörtert werden wird.

Aus alledem folgt also:

Jede gesättigte Carbonsäure bzw. jede Halogenfettsäure sollte mit ihren sämtlichen Salzen nicht absorbierender Kationen und mit ihren sämtlichen Alkylestern, also jede Verbindungsreihe von der Form:



sollte bei gleicher Konstitution homogen und in allen optisch durchlässigen Lösungsmitteln optisch identisch sein. Etwas anders ausgedrückt: da alle Alkali- und Erdalkali-Ionen ebenso wie der Wasserstoff und die Grenzkohlenwasserstoffe, also speziell auch das Hydroxyl-Wasserstoffatom und die Alkyle optisch durchlässig sind, so ist die Absorption aller Carbonsäure-Derivate und ihre spezielle Beschaffenheit einzig durch die Natur des ungesättigten Säureradikals, das wiederum optisch identisch mit dem betreffenden Anion ist, bedingt; ersteres sollte also bei chemischer (konstitutiver) Unveränderlichkeit auch unverändert bleiben; es muß also bei Eintritt optischer Veränderungen konstitutiv verändert werden <sup>1)</sup>.

Nun ist, wie schon oben erwähnt, in Wirklichkeit optische Identität einer Säure mit ihren Salzen und Estern bei keiner solchen Reihe vorhanden; vielmehr hat man stets die stärker absorbierenden Ester als Nicht-Elektrolyte optisch, und somit auch konstitutiv, von den schwächer absorbierenden Salzen als vollkommenen Elektrolyten zu scheiden, während die partiellen Elektrolyte, die zugehörigen Säuren

<sup>1)</sup> Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei nochmals betont, daß die obigen Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution natürlich nicht absolut, sondern nur relativ, d. i. für das betreffende Ultraviolett-Gebiet und innerhalb der Genauigkeit der Absorptionsmethode gültig sind. So absorbieren bekanntlich z. B. die Alkohole im äußersten Ultraviolett doch merklich stärker als Wasser, was auch für Wasserstoff im Vergleich mit den Alkylen gelten dürfte. Aber diese Differenzen sind von ganz anderer, viel geringerer Größenordnung und deshalb für die im Vergleich hierzu stark absorbierenden Fettsäure-Derivate in praxi zu vernachlässigen. So dürften auch die verschiedenen farblosen Metallionen auch im Ultraviolett je nach der Größe ihrer Atomgewichte gewisse kleine optische Veränderungen hervorrufen, um so mehr, als dies an den entsprechenden Salzen der farbigen Indandione von mir selbst für das sichtbare Spektralgebiet (Ph. Ch. 84, 321) nachgewiesen worden ist. Aber gerade der Umstand, daß diese sehr kleinen Differenzen nur mit Hilfe der viel empfindlicheren Extinktionsmethode erkannt werden konnten, zeigt, daß sie von ganz anderer Größenordnung sind und gegenüber den starken Differenzen, die hier durch die viel weniger empfindliche Absorptionsmethode festgestellt worden sind, außer Betracht bleiben können.

R. CO<sub>2</sub>H, je nach ihrer Natur, d. i. der Beschaffenheit der Gruppe R und der der Lösungsmittel, eine Mittelstellung zwischen diesen extremen Gliedern einnehmen.

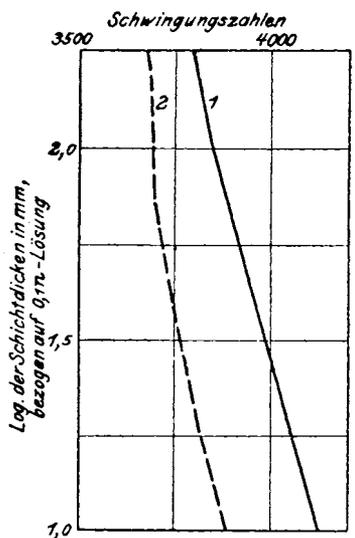
Um mit der einfachsten Reihe, der der Trichlor-essigsäure-Derivate zu beginnen, so hat man bei dieser nur zwei scharf getrennte Gruppen zu unterscheiden, da die freie Säure je nach der Natur der Lösungsmittel entweder (in Ligroin und Wasser) optisch identisch mit ihren Salzen und Ionen, oder aber (in Alkoholen und Äther) optisch identisch mit ihren Estern ist, wie Tafel I veranschaulicht<sup>1)</sup>.

Man hat hier also nur zwei, dafür aber optisch und somit auch chemisch scharf gesonderte Gruppen zu unterscheiden:

1. Trichloressigsäure Salze; vom K- bis zum Ca- und wohl auch Mg-Salz; Säure in Ligroin und Wasser.
2. Trichloressigsäure-Ester; Säure in Alkohol und Äther.

Daß die Säure durch die Lösungsmittel an sich, ohne konstitutive Änderung einerseits optisch identisch mit ihren Salzen, andererseits optisch identisch mit ihren Estern werden könnte, ist zwar schon in der vorangehenden Arbeit im allgemeinen widerlegt worden, sei jedoch wegen der Wichtigkeit dieses Einzelfalles auch an diesem dargestellt. Wenn ein solcher rein physikalischer Einfluß bestünde, so sollte entsprechend der Reihenfolge: Wasser, Äthyl-Alkohol, Äthyl-Äther der Alkohol einen mittleren Effekt, und die verschiedenen

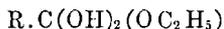
Tafel I.  
Trichlor-essigsäure und Derivate.  
n-, 0.1-n-, 0.01-n-Lösungen.



- 1 { Säure in Petroläther und Wasser.  
Salze in Wasser.
- 2 { Säure in Alkohol und Äther.  
Ester in Alkohol, Äther und Petroläther.

<sup>1)</sup> Die als identisch gezeichneten Absorptionskurven, z. B. von Trichlor-essigsäure in Äther und Alkohol sowie von Trichlor essigester sind natürlich nicht absolut identisch. Die gefundenen Abweichungen liegen aber hier wie in allen andern Fällen so wenig außerhalb und zudem ziemlich regelmäßig zu beiden Seiten der etwas dicker gezeichneten »Durchschnittskurven«, daß sie sich als unvermeidliche Versuchsfehler zu erkennen geben und deshalb bei der Zeichnung hier wie bei den übrigen Tafeln vernachlässigt werden können, um in komplizierteren Darstellungen die Übersichtlichkeit nicht zu stören.

homologen Alkohole verschiedene Effekte erzeugen, während tatsächlich Äthylalkohol und Äther, aber auch (wie an Essigsäure-Lösungen nachgewiesen worden ist) alle homologen Alkohole denselben, von dem des Wassers völlig verschiedenen, optischen Effekt hervorbringen. Ferner sollte dieser Effekt, wenn er physikalischer Art wäre, bei den verschiedenen Carbonsäuren annähernd gleich groß sein, während er tatsächlich sehr verschieden, nämlich bei der Trichlor-essigsäure am größten, bei der Monochlor-essigsäure geringer und bei der Essigsäure am kleinsten ist, wie die Tafeln II und III auf S. 1435 zeigen. Diese verschieden starken Effekte ergeben sich aber als einfache Folge aus der bemerkenswerten Tatsache, daß Alkohole und Äther die Absorption der verschiedenen Säuren stets gerade nur soweit verstärken, bis sie mit der der zugehörigen Ester identisch geworden ist, und daß die optischen Differenzen zwischen den homogenen oder in Petroläther gelösten Säuren und ihren Estern verschieden sind, nämlich bei der Trichlor-essigsäure am größten, bei der Monochlor-essigsäure geringer und bei der Essigsäure am kleinsten. Auch diese Eigentümlichkeit, daß alle Säuren in Alkoholen und in Äther optisch identisch mit ihren Estern werden, ist natürlich durch rein physikalische, chemisch passive Wirkung dieser Lösungsmittel nicht zu erklären, sondern nur durch eine unter ihrem Einfluß vollzogene konstitutive Änderung, auf die nunmehr einzugehen ist. Bei diesen chemischen Veränderungen der Säuren durch an sich optisch und chemisch indifferente Lösungsmittel sind solche von struktureller Art natürlich ausgeschlossen; denn die einzige Möglichkeit, daß sich Alkohol zu sauren Orthoestern



addieren könnte, fällt deshalb dahin, weil letztere ebenso wie es für die reellen neutralen Orthoester  $R.C(O C_2 H_5)_2$  als strukturell gesättigte Stoffe nachgewiesen ist, nicht stärker, sondern sehr viel schwächer absorbieren müßten, und weil analoge Additionsprodukte sich in den mit den Alkohollösungen optisch identischen Ätherlösungen überhaupt nicht bilden können.

Nach alledem kann man diese Phänomene, zunächst in der Trichlor-essigsäure-Reihe, nur von folgendem Standpunkt aus deuten: Die zwei optisch und konstitutiv verschiedenen Reihen der Alkylderivate oder Nichtelektrolyte und der Metallsalze oder vollkommenen Elektrolyte werden optisch und somit auch chemisch verbunden durch die Wasserstoffverbindung, die freie Säure, die als partieller Elektrolyt je nach den Lösungsmitteln, entweder (in Alkoholaten oder Äther) esterähnlich oder (in Petroläther und Wasser) salzähnlich konstituiert ist. Diese verschiedenen optischen Effekte der verschiedenen Lösungsmittel hängen also mit der bekannten Beweglichkeit des sauren (abdissozierbaren)

Wasserstoffatoms zusammen. In der homogenen Trichlor-essigsäure und ihren Lösungen in Wasser und Petroläther ist das H-Atom optisch identisch mit den Alkalimetallen und zwar deshalb, weil es dann chemisch ebenso wie die Metalle gebunden ist; in ihren alkoholischen und ätherischen Lösungen der Säure ist es optisch identisch mit den Alkylen, also, wohl in Form von Solvaten, in dieselbe Bindungsart verschoben worden, mit der die Alkyle in den Estern gebunden werden.

Die Art dieser verschiedenen Bindung, also der Metalle in den Salzen und der Alkyle in den Estern, oder mit anderen Worten die Art der konstitutiven Verschiedenheit dieser beiden Reihen der Elektrolyte und der Nichtelektrolyte ergibt sich aus Folgendem: Eindeutig und zwar bereits durch die Strukturchemie bestimmt ist die Konstitution der Ester: die nicht ionisierbaren Alkyle sind unbeweglich an ein einziges Sauerstoffatom gebunden; somit ist auch die in Äther und Alkoholen mit den Estern optisch identische Säure die wirkliche Hydroxylverbindung, entsprechend den üblichen Strukturformeln

$\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{OC}_n\text{H}_{2n+1} \end{array}$  und  $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{array}$ . Um

so weniger können aber auch die Alkalisalze der üblichen Strukturformel  $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{OMe} \end{array}$  entsprechen; denn dieselbe bringt weder die optischen

noch die bekannten chemischen Verschiedenheiten zwischen den Estern und den Salzen, und vor allem nicht, wie bereits eingangs erwähnt, die Ionisierbarkeit der Metalle zum Ausdruck. Damit ist die Strukturformel für die ionisierbare Reihe in eine Formel mit ionogener Bindung zu verwandeln; und die einzige Möglichkeit dieser Umwandlung ergibt sich durch die Annahme, daß die ionisierbaren Atome nicht wie die Alkyle an ein einziges Sauerstoffatom, sondern an die beiden Sauerstoffatome des Carboxyls gebunden sind — was sehr einfach, aber nur durch die außerhalb des Rahmens der Strukturchemie liegende Formel  $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{O} \end{array} \text{Me}$  ausgedrückt werden kann.

Nach dieser kommt also die ionogene Bindung im Sinne von A. Werner hier genau so wie bei den anorganischen Salzen, z. B. bei den Sulfaten gemäß der Formel  $\text{Me} \begin{array}{l} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{<} \quad \text{<} \\ \text{O} \quad \text{S} \quad \text{O} \end{array} \text{Me}$  dadurch zustande, daß die ionisierbaren Atome an (mindestens) zwei negative Atome und damit locker gebunden sind. Ganz analog erhält damit natürlich die in Petroläther oder Wasser gelöste Säure die

Formel  $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{O} \end{array} \text{H}$ . Danach sind in dieser ionisierbaren Reihe im Unterschiede zur nicht (direkt) ionisierbaren Reihe weder Hydroxyl

noch Carbonyl als gesonderte Radikale, also auch nicht mehr eigentliche Carboxylgruppen  $-\text{CO}\cdot\text{OH}$  vorhanden, sondern beide sind zu einer neuen Gruppe  $-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{H}$  mit einander verschmolzen. Da in dieser neuen Formel die beiden Sauerstoffatome nicht wie in der alten Hydroxylformel verschiedenartig gebunden, sondern gleichgeordnet oder koordiniert sind, sei sie, auch wegen ihrer Analogie mit den Wernerschen Formeln der anorganischen Sauerstoffsalze und Säuren, als Koordinations- oder Komplexformel bezeichnet. Als Erweiterung der echten Carboxyl- oder Hydroxylformel konnte sie natürlich auch strukturell durch Annahme einer Halbierung der Sauerstoff- und Wasserstoff-Valenz im Sinne von H. Kauffmann folgendermaßen dargestellt werden:  $\text{CCl}_3\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{H}$ ; doch liegt mindestens vor-

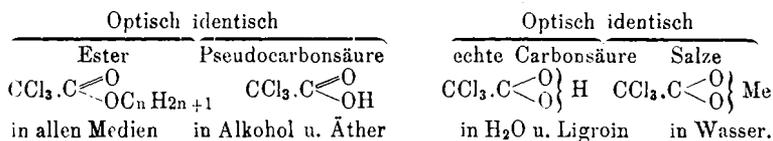
läufig kein Anlaß zur Einführung dieser spezielleren und komplizierteren Formel vor, zumal dann auch alle anderen Formeln der anorganischen komplexen Verbindungen ähnlich umgeformt werden sollten<sup>1)</sup>.

Die der Koordinationsformel entsprechende Form der Säure kann als der dem Salztypus analoge Säuretypus, der sich bei der Salzbildung, also beim Ersatz von H durch ein Metall chemisch und optisch nicht verändert, als echte Carbonsäure bezeichnet werden; damit wird aber die Carboxyl- oder Hydroxylform der Säure, da diese sich bei der Salzbildung chemisch und optisch verändert, zu einer Pseudocarbonsäure, und zwar mit Recht; denn auch hier erfolgt die Salzbildung der echten Carbonsäure direkt, ohne konstitutive Änderung, die Salzbildung der Pseudocarbonsäure dagegen wie die der eigentlichen Pseudosäuren, indirekt, unter Umlagerung, und der ganze Unterschied zwischen den beiden Gruppen von Pseudosäuren beruht darauf, daß diese Umlagerung bei den bisherigen Pseudosäuren struktureller Art, die der Pseudocarbonsäuren aber nicht struktureller Art ist und daher mit Hilfe von Strukturformeln nicht dargestellt werden kann. Während also bei den ersterwähnten Isomerisationen das bewegliche H-Atom seine Bindung total verändert und z. B. bei der Enolisierung von

<sup>1)</sup> Noch weniger würde natürlich die von mir als nächstliegende Erweiterung der Strukturformel früher (B. 46, 3570 [1913]) für die Essigsäure vorgeschlagene Nebenvalenzformel  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{H}$ , bezw. deren Übertragung auf die Trichlor-essigsäure,  $\text{CCl}_3\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{H}$ , genügen, da für die ungleichartige Bindung der beiden Sauerstoffatome in den Salzen analog konstituierten Säuren kein Anzeichen vorhanden ist.

Ketoformen vom Kohlenstoff zum Sauerstoff wandert, bleibt bei der vorliegenden feineren Isomerisation das H-Atom am Sauerstoff, ist aber bei den Pseudocarbonsäuren nur an ein, bei den echten Carbonsäuren aber an zwei Sauerstoffatome gebunden.

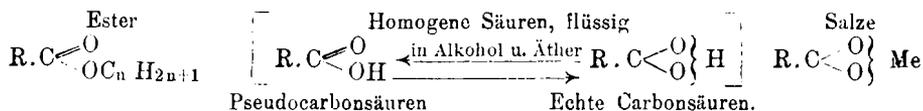
Die Konstitution der Trichlor-essigsäure-Derivate läßt sich danach folgendermaßen formell sehr einfach darstellen:



Diese Zusammenstellung veranschaulicht also vor allem die prinzipiellen konstitutiven Unterschiede zwischen den Nichtelektrolyten und den Elektrolyten sowie die Zwischenstellung der Säure, in der der bewegliche Wasserstoff je nach der Natur der Lösungsmittel entweder wie ein Alkyl nur an ein Sauerstoffatom oder wie ein Metall an beide Sauerstoffatome gebunden sein kann. Streng genommen wird natürlich die Trichlor-essigsäure in den verschiedenen Medien nicht vollständig entweder nur als echte Säure oder nur als Pseudocarbonsäure gelöst sein, sondern beiderseits noch kleine Mengen der isomeren Formen enthalten, aber in so geringer Konzentration, daß sie wegen zu geringer Empfindlichkeit der Absorptionsmethode durch letztere nicht mehr nachgewiesen werden können. So wird, da nur die echte Säure Ionen bildet, alkoholische Lösungen aber auch merklich leiten, durch die weit empfindlichere Methode der Leitfähigkeit erwiesen, daß in Alkohol doch noch merkliche Mengen der echten Säure vorhanden sind.

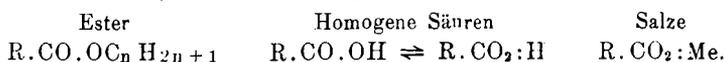
Die übrigen Carbonsäuren verhalten sich, soweit sie bisher untersucht sind, optisch komplizierter als die Trichlor-essigsäure, aber gerade in dem oben erörterten Sinne. Die Absorption von Ameisen- und Essigsäure, aber auch Buttersäure und Monochlor-essigsäure liegt in homogenem Zustande, aber auch in konzentriert-wäßriger Lösung und in Petroläther stets zwischen der der Salze und der der Ester; diese schwächeren Säuren werden also in keinem indifferenten Lösungsmittel optisch identisch mit ihren Salzen, wohl aber in Alkoholen und Äther, wie die Trichlor-essigsäure, stets optisch identisch mit ihren Estern. Dies bedeutet natürlich: Die übrigen Carbonsäuren bilden in homogenem Zustande, sowie in Petroläther und Wasser (abgesehen von der in letzterem vorhandenen, sehr geringen Ionen-Konzentration) flüssige oder Lösungs-Gleichgewichte zwischen der esterähnlichen Hydroxylform und der salzähnlichen Koordinationsform, die sich zwar durch Alkohole und Äther einseitig

und praktisch vollständig auf die Seite der Pseudocarbonsäuren, aber durch kein indifferentes Lösungsmittel umgekehrt praktisch vollständig auf die Seite der echten Carbonsäuren verschieben lassen:

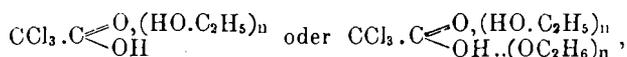


Die Koordinations- oder Komplexformeln der echten Säuren und der Salze können übrigens, ähnlich wie die Strukturformeln der Pseudocarbonsäuren und der Ester, abgekürzt werden. Wie die Ungleichwertigkeit der beiden Sauerstoffatome und die Bindung des Wasserstoffatoms bzw. der Alkyle an nur ein Sauerstoffatom durch die übliche Schreibweise der Ester und der Hydroxylsäuren,  $\text{R.CO.OH}$  und  $\text{R.CO.OC}_n\text{H}_{2n+1}$ , befriedigend ausgedrückt wird, so kann die Gleichwertigkeit der Sauerstoffatome und die gleichartige Bindung des Wasserstoffs bzw. der Metalle an die beiden Sauerstoffatome durch die folgende Abkürzung der Komplexformeln  $\text{R.CO}_2\text{:H}$  und  $\text{R.CO}_2\text{:Me}$  wiedergegeben werden.

Von dieser Schreibweise wird von nun ab meistens, um Raum zu sparen, Gebrauch gemacht werden; durch sie kann z. B. die obige Tabelle kurz folgendermaßen dargestellt werden:



Die Lage der Gleichgewichte: Echte Carbonsäure  $\rightleftharpoons$  Pseudocarbonsäure ist also, wie die der Keto-Enol-Gleichgewichte, abhängig erstens von der Natur der Lösungsmittel und zweitens, was namentlich bei homogenen, flüssigen Säuren,  $\text{R.CO}_2\text{H}$ , hervortritt, von der spezifischen Natur derselben, also der Beschaffenheit des Radikals R. Die isomerisierende Wirkung der Lösungsmittel wird, wie in der vorhergehenden Arbeit nachgewiesen worden ist, auch hier eine chemische Ursache haben und dadurch hervorgerufen werden, daß die Fettsäuren mit den Lösungsmitteln »heterogene Assoziationsprodukte« oder Solvate von verschiedener Stabilität bilden. Danach ist also z. B. Trichlor-essigsäure in wäßriger Lösung als Hydrat,  $\text{CCl}_3\text{.C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{H, (OH}_2)_n$  stabil; das Alkoholat der echten Säure  $\text{CCl}_3\text{.C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{H, (OC}_2\text{H}_5)_n$ , ist dagegen labil und verwandelt sich daher in das stabile Alkoholat der Pseudocarbonsäure,



ganz entsprechend, wie z. B. Keto-Acetessigester durch Wasser fast

unverändert bleibt, aber durch Alkohol partiell zu Enol-Acetessigester (Alkoholat) isomerisiert wird.

Diese Lösungsgleichgewichte der homogenen oder in dem chemisch indifferenten Petroläther gelösten Carbonsäuren,  $R \cdot CO_2H$ , werden nun, was wohl bemerkenswert ist, von ihrer spezifischen Natur, d. i. von der des mit der Gruppe  $CO_2H$  verbundenen Restes — allerdings mit Ausnahme der Ameisensäure —, in ganz demselben Sinne beeinflußt wie ihre Affinitätskonstanten oder ihre Stärke. Wie also durch zunehmende Substitution von Halogenen die Essigsäure immer stärker wird, so wird auch das Gleichgewicht immer mehr zu Gunsten der echten Carbonsäuren verschoben, oder umso mehr wird die Absorption und damit auch die Konstitution der homogenen oder in Petroläther gelösten Säuren dadurch salzähnlicher, daß die Konzentration der salzähnlich konstituierten echten Carbonsäuren auf Kosten der esterähnlich konstituierten Pseudocarbonsäuren steigt. So ist also die Säure mit der größten Affinitätskonstante, die Trichlor-essigsäure, in Petroläther und Wasser praktisch nur als echte Carbonsäure gelöst, während die sehr schwache Essigsäure homogen und in denselben Lösungsmitteln überwiegend aus der esterähnlichen, nicht direkt ionisierbaren Pseudoessigsäure besteht, und Monochlor-essigsäure optisch wie auch bekanntlich hinsichtlich ihrer Stärke zwischen diesen beiden steht — wie die weiter unten folgenden Tafeln zeigen. Hiernach scheint die Lage des Lösungsgleichgewichts einer homogenen Carbonsäure, d. i. die in ihm vorhandene Konzentration der echten Säure, ein direktes Maß für ihre Stärke, für ihre Tendenz zur Salz- bildung zu sein, so wie die Affinitätskonstante ein indirektes Maß derselben ist. Freilich dürfte der Beweis hierfür nur in einzelnen Fällen und dann auch nur schwer exakt zu erbringen sein, weil die Absorptionsmethode schon an sich viel ungenauer ist als die sehr empfindliche Methode der elektrischen Leitfähigkeitsbestimmung, und weil diese Ungenauigkeit sich speziell bei den Fettsäure-Derivaten durch deren geringe Eigenabsorption und außerdem noch durch die nicht sehr beträchtlichen optischen Differenzen zwischen den echten Carbonsäuren bezw. den Salzen und den Pseudocarbonsäuren bezw. den Estern noch steigert.

Auf ähnliche Umstände ist es auch zurückzuführen, daß die jetzt klargelegten einfachen Beziehungen zwischen den verschiedenen Fettsäure-Derivaten durch die vor mehreren Jahren etwa gleichzeitig veröffentlichten optischen Arbeiten über die Absorption der Fettsäure-Derivate von V. Henry und G. Bielecki<sup>1)</sup>, sowie von E. Scharf und mir<sup>2)</sup> noch nicht erkannt worden sind, sondern durch gewisse,

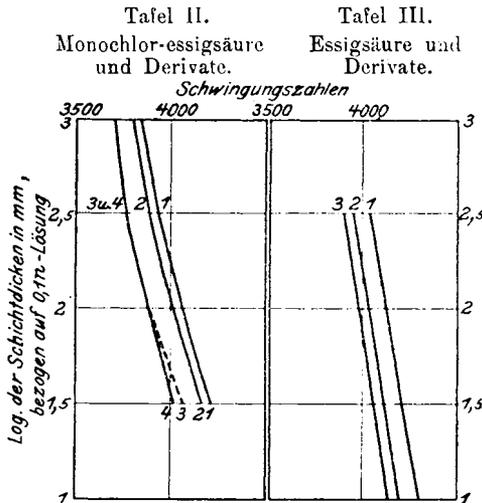
<sup>1)</sup> B. 45, 2819 [1912]; 46, 1304 [1913].    <sup>2)</sup> B. 46, 3570 [1913].

an sich geringfügige Ungenauigkeiten verschleiert wurden, die vor allem davon herrührten, daß verschiedene reinste Handelspräparate selbst nach ihrer weiteren Reinigung bis zur optischen Konstanz doch noch, wie sich später herausstellte, wegen Spuren von hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen eine etwas stärkere Absorption zeigten, als sie den nachträglich aus wirklich reinen Ausgangsprodukten dargestellten Stoffen zukommt. Auf das Vorhandensein solcher Unstimmigkeiten wiesen erst meine späteren Beobachtungen<sup>1)</sup> an den stärker absorbierenden und leichter zu reinigenden Trichloressigsäure-Derivaten hin. So widersprach die optische Identität aller Alkali- und Erdalkalisalze der Trichloressigsäure einschließlich des Ammoniumsalzes der früheren, allerdings nicht veröffentlichten Beobachtung von E. Scharf, daß die Lösungen der Alkalisalze der Essigsäure etwas stärker absorbierten als die aus Essigsäure und überschüssigem Ammoniakgas bereiteten Lösungen des Ammoniumsalzes. Erst die Nachprüfung an solchen Salzlösungen, die synthetisch aus reinsten Komponenten oder durch Doppelzersetzung hergestellt worden waren, ergab alsdann auch die optische Identität aller Acetate. So ist auch die Angabe<sup>2)</sup>, daß Kaliumoxalat etwas stärker absorbieren soll als Ammoniumoxalat, zu berichtigen und wohl durch Spuren von relativ stark absorbierenden, komplexen Ferrioxalaten veranlaßt worden. Ferner mußte nunmehr auch die früher bisweilen beobachtete, allerdings nur sehr geringe Kreuzung der Kurven alkoholischer Fettsäurelösungen mit denen der zugehörigen Ester verdächtig erscheinen, da danach die Säuren in konzentrierter Lösung etwas stärker absorbieren würden als ihre Ester. Auch hier zeigte sich daraufhin, daß völlig reine Fettsäuren nie stärker, wohl aber, in Bestätigung der früheren Beobachtung, mit zunehmender Verdünnung der alkoholischen Lösungen bisweilen (z. B. bei der Monochloressigsäure) tatsächlich allmählich etwas schwächer absorbieren als die zugehörigen Ester; dies bedeutet natürlich jetzt, daß die anfangs sehr geringe und deshalb in konzentrierten Alkohol-Lösungen optisch noch nicht wahrnehmbare Konzentration der schwächer absorbierenden echten Carbonsäure  $R.CO_2:H$ , bzw. deren Ionen sich mit zunehmender Verdünnung auf Kosten der ganz überwiegend vorhandenen stärker absorbierenden, mit den Estern optisch identischen Pseudocarbonsäure,  $R.CO.OH$ , vermehrt (s. Tafel II).

Die hiernach teilweise neu bestimmten Absorptionskurven auf den nun folgenden Tafeln, die übrigens der Raumersparnis wegen nur diejenigen Spektralgebiete wiedergeben, in denen die optischen Differenzen am größten sind, veranschaulichen also Folgendes:

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 96, 624 [1914].    <sup>2)</sup> B. 45, 3570 [1912].

Auf Tafel II für die Reihe der Monochlor-essigsäure, daß die freie Säure zwar in Alkohol optisch identisch mit ihren Estern, aber nicht mehr, wie die Trichloressigsäure, in Wasser und Petroläther optisch identisch mit ihren wäßrigen Salzlösungen wird. Sie vermag in Alkohol also zwar auch als (fast) homogene Pseudocarbonsäure, aber nicht mehr als homogene, echte Carbonsäure aufzutreten, sondern bildet in Wasser und Petroläther nur ein Lösungsgleichgewicht beider Formen, das allerdings, da diese Kurve der der Salze näher liegt als der der Ester, nach der Seite der echten Carbonsäure verschoben ist:



- |  |  |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. K- und <math>\text{NH}_4</math>-Salz in <math>\text{H}_2\text{O}</math>.</li> <li>2. Säure in <math>\text{H}_2\text{O}</math> (+ <math>\text{HCl}</math>).</li> <li>3. Säure in <math>\text{C}_2\text{H}_6\text{O}</math>.</li> <li>4. Ester homogen u. in <math>\text{C}_2\text{H}_6\text{O}</math>.</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. K-, Na-, <math>\text{NH}_4</math>-Salz in <math>\text{H}_2\text{O}</math>.</li> <li>2. Säure homogen, in <math>\text{H}_2\text{O}</math> u. <math>\text{C}_6\text{H}_{14}</math>.</li> <li>3. Säure in <math>\text{C}_2\text{H}_6\text{O}</math> und <math>\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}</math>.</li> <li>3. } Alle Ester homogen u. in allen Lösungen.</li> </ol> |
|--|--|

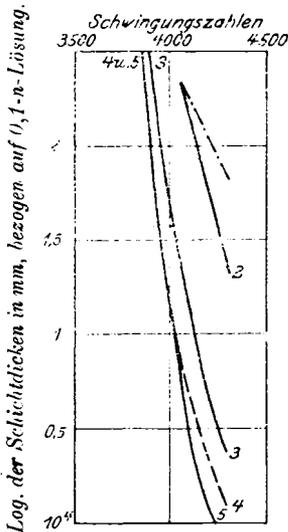
Bemerkenswert ist, daß die Lage dieses Gleichgewichts auch durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure nicht wesentlich verschoben wird, obgleich alsdann Ionen der echten Säure kaum mehr vorhanden sind.

Der Unterschied zwischen Mono- und Trichlorsäure bzw. die Sonderstellung der letzteren, die allein als homogene echte Carbonsäure und auch darin als stärkste Säure auftritt, beruht wohl darauf, daß sie außer dem beweglichen Wasserstoffatom nur negative Atome enthält, so daß sich die ganze Restaffinität des Carbonylsauerstoffs

diesem einzigen positiven Atom zuwenden kann, und es deshalb ebenso stark wie das andere Sauerstoffatom bindet, also damit die Pseudocarbonsäure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  vollständig in die echte Carbonsäure,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}$ , überführt, während alle anderen verwandten Säuren noch Methan-Wasserstoffe besitzen, mit denen sich diese Restaffinität des Carbonyl-Sauerstoffs partiell absättigt und damit die Hydroxylform mehr begünstigt, was z. B. für die Monochlor-essigsäure etwa durch die Formel  $\text{H}_2\text{C}(\text{Cl})-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$  veranschaulicht werden könnte.

Wie das optische Verhalten der Essigsäure-Derivate auf Tafel III zeigt, absorbiert Essigsäure, die bekanntlich schwächer ist, als Monochlor-essigsäure, wie nach den obigen Entwicklungen voraussehen war, im homogenen Zustande noch ähnlicher den zugehörigen Estern als Monochlor-essigsäure, also unähnlicher den zugehörigen Salzen. Dies zeigt natürlich an, daß homogene Essigsäure ein noch stärker nach der Seite der Pseudoessigsäure verschobenes Gleichgewicht darstellt,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , in dem also die echte Essigsäure zurücktritt. Zuzufolge

Tafel IV.  
Ameisensäure und Derivate.



1. Orthoameisenester, homogen.
2. Ammoniumsalz in Wasser.
3. Säure homogen u. in Wasser.
4. Säure in Alkoholen.
5. Methylester homogen und in allen Medien.

der Identität der Säure in Wasser und Ligroin wird dieses Gleichgewicht durch diese beiden Medien optisch nicht merklich verschoben; die geringe Ionen-Konzentration im Wasser kommt optisch nicht zum Ausdruck, und die gesättigten Kohlenwasserstoffe wirken wohl ausschließlich als Verdünnungsmittel. Alkohol und Äther erzeugen aber aus diesen Gleichgewichten auch hier, wie zu erwarten, vollständig die esterähnlich konstituierte Pseudoessigsäure.

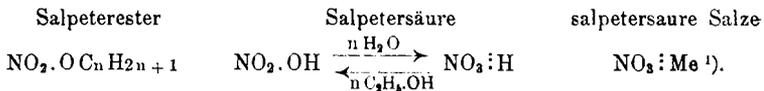
Die Reihe der Ameisensäure-Derivate veranschaulicht auf Taf. IV, daß sich die chemisch von ihren Homologen abweichende einfachste Carbonsäure auch optisch abnorm verhält. Denn obgleich sie bekanntlich zufolge ihrer Affinitätskonstante die stärkste Fettsäure ist, liegt das Lösungsgleichgewicht der homogenen Ameisensäure doch gegen die Erwartung mehr auf der Seite der Pseudocarbonsäure, als das der schwächeren Essigsäure; denn die Absorptionskurve der homogenen Ameisensäure liegt der der Ameisenester noch näher, als die Essigsäurekurve der

der Essigester. Hierzu tritt noch die weitere, bereits früher erwähnte Anomalie, daß alkoholische Ameisensäure-Lösungen stärker absorbieren, als die aller übrigen homologen Carbonsäuren, obgleich die Absorption der letzteren mit steigenden Molekulargewichten schwach zunimmt, was jetzt so ausgedrückt werden darf: Obgleich die Ameisensäure das erste, schwächst absorbierende Glied der nach steigender Absorption angeordneten Reihe der in Alkohollösungen vorhandenen Pseudocarbonsäuren bilden sollte, stellt sie tatsächlich deren Endglied dar:



Die optischen Effekte der Esterifikation und Salzbildung und ihre Erklärung.

Zur Beantwortung dieser schon wiederholt, auch von H. Kauffmann im Sinne seiner Theorie diskutierten Frage hat man die Ergebnisse dieser Arbeit über die Carbonsäuren mit denen der bereits oben zitierten wichtigen Arbeiten K. Schaefers über die Absorption der Salpetersäure und ihrer Derivate zu kombinieren. Darnach verhalten sich Salpetersäure und die Carbonsäuren gegenüber Lösungsmitteln, aber auch bei der Bildung von Salzen und Estern optisch im Prinzip völlig übereinstimmend, aber im einzelnen, hinsichtlich der Richtung der Absorptionsänderungen, völlig entgegengesetzt. Gleich den Fettsäuren nimmt auch die Salpetersäure optisch (und auch chemisch) eine Mittelstellung zwischen den Alkalisalzen und ihren Estern ein, nur daß sich die beiden letzteren optisch viel stärker von einander unterscheiden, als Fettsäuresalze von Fettsäureestern; auch die Salpetersäure wird ähnlich den Carbonsäuren durch Lösungsmittel stark verändert; sie wird ebenfalls durch Äther und Alkohole optisch esterähnlich, durch Wasser aber mit Zunahme der Verdünnung optisch immer ähnlicher den Salzen, die, wie am geschmolzenen Salpeter nachgewiesen wurde, auch wasserfrei optisch identisch mit ihren Ionen sind. Diese Eigentümlichkeiten sind schon von K. Schaefer bereits ähnlich, wie hier bei den Fettsäurederivaten, erklärt worden und können mit Hilfe meiner zu diesem Zwecke eingeführten Abkürzungsformeln folgendermaßen kurz dargestellt werden:



<sup>1)</sup> Die in den Nitraten bestehende Komplexform ist natürlich, im Gegensatz zu der der Carbonsäuren, mehrdeutig, da die Salpetersäure mehr als zwei Sauerstoffatome enthält, während für die Herstellung der Umlagerung bezw.

Die speziellen, optisch entgegengesetzten Unterschiede zwischen der Reihe der Fettsäuren und der der Salpetersäure bestehen nun darin, daß die Ester der Fettsäure stärker, die der Salpetersäure aber viel schwächer absorbieren, als die zugehörigen Salze (wazu noch speziell die Selektiv-Absorption der Nitate hinzukommt). Darnach ist also die Esterifikation der Nitate ein stark hypsochromer, und die der Acetate umgekehrt ein bathochromer Vorgang, während die Esterifikation und Salzbildung der Säuren von der Natur der letzteren und der der Lösungsmittel anscheinend sehr stark abhängig und veränderlich zu sein scheint, aber durch die folgende Zusammenstellung als einfache Wirkung von einfachen konstitutiven Änderungen verständlich wird:

optisch und konstitutiv gleich		optisch und konstitutiv gleich	
Ester	Pseudosäure	echte Säure	Salze
R.CO.O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R.CO.OH	R.CO <sub>2</sub> :H	R.CO <sub>2</sub> :Me
bathochrom	←-----	Carbonsäuren	----->
hypsochrom	←-----	Salpetersäure	----->
NO <sub>2</sub> .O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub> .OH	NO <sub>2</sub> :H	NO <sub>2</sub> :Me
optisch und konstitutiv gleich		optisch und konstitutiv gleich.	

So ist also die einfache Salzbildung, d. i. die Substitution des sauren Wasserstoffs durch ein nicht absorbierendes Metallion<sup>1)</sup> stets ein optisch indifferenter Vorgang, tritt aber nur dann ausschließlich ein, wenn die betreffende Säure eine homogene echte Säure ist, wie z. B. die Trichloressigsäure in Wasser oder Ligroin. Ebenso ist aber auch die Esterifikation dann ein optisch indifferenter Vorgang, wenn die betreffende Säure als homogene Pseudosäure vorhanden ist, was z. B. für die Trichloressigsäure in alkoholischer und ätherischer Lösung gilt. Scheinbare Abweichungen von dieser Regel sind die Folge von gleichzeitig verlaufenden konstitutiven Änderungen, also von Umlagerungen bei der Salz- oder Esterbildung und alsdann gar keine direkten Substitutionen, sondern als indirekte Salz- bzw. Ester-Bildung zu bezeichnen. Dies gilt natürlich stets, wenn Salze anscheinend di-

der ionogenen Bindung an sich nur zwei Sauerstoffatome genügen. So ist für die Nitate auch die Formel  $O:N\left\langle\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}\right\rangle Me$  oder abgekürzt  $O:NO_2:H$  möglich und die obige Formel  $NO_2:Me$  nur der Einfachheit halber vorgezogen worden.

<sup>1)</sup> Daß die Salzbildung wie auch die Esterifikation als reelle chemische Vorgänge direkte Substitutionen seien, soll damit natürlich um so weniger gesagt sein, als sie bekanntlich höchst wahrscheinlich zuerst durch Additionen eingeleitet werden.

rekt in Ester verwandelt oder umgekehrt Ester durch Alkalien zu Salzen verseift werden, da Ester und Salze stets optisch und konstitutiv verschieden sind. Dagegen ist die Esterifikation und Salzbildung einer Säure je nach deren Natur und der der Lösungsmittel optisch und auch chemisch veränderlich, da durch diese Faktoren die Gleichgewichte (echte Säure  $\rightleftharpoons$  Pseudosäure) einseitig konstitutiv verschoben werden. So wird z. B. die Salzbildung der Trichloressigsäure, die in wäßrigen Lösungen ein direkter und optisch indifferenten Vorgang ist, für die alkoholische Lösung der Säure hypsochrom, da sich alsdann die in der Alkohollösung vorhandene, stärker absorbierende Pseudocarbonsäure bei der Überführung in die Salze der schwächer absorbierenden echten Säure konstitutiv verändert, was aus gleichem Grunde auch für die alkoholischen Lösungen aller anderen Fettsäuren gilt. So ist weder die Salzbildung noch die Esterbildung der homogenen Essigsäure optisch indifferent; beide Vorgänge sind nicht einfache Substitutionen, weil homogene Essigsäure ein Gleichgewicht von echter und Pseudo-Carbonsäure darstellt, und bei der Salzbildung die Pseudocarbonsäure, bei der Esterbildung die echte Carbonsäure chemisch verändert wird, bzw. verschwindet.

Diese Beispiele zeigen natürlich zugleich auch, daß derartige Vorgänge durch Lösungsmittel sehr stark und oft in entgegengesetztem Sinne beeinflußt werden, daß aber dieser Einfluß stets insofern nur indirekt ist, als die Lösungsmittel direkt nur die Lösungsgleichgewichte (Pseudosäure  $\rightleftharpoons$  echte Säure) ähnlich verschieben, wie z. B. die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigsäureesters. Alle diese anscheinend komplizierten Veränderungen sind also nach der obigen schematischen Veranschaulichung sehr einfach zu erklären und gerade nur mit Hilfe der von H. Kauffmann als Ursache derartiger typischer Effekte wiederholt angegriffenen Umlagerungstheorie, während umgekehrt die Theorie der Valenzersplitterung hierfür teils komplizierter Annahmen und Formulierungen bedürfte, teils gegenüber zahlreichen Vorgängen überhaupt versagt. Das gilt z. B. gegenüber der Tatsache, daß die einfache Salzbildung ein optisch indifferenten Vorgang ist, daß also die echten Carbonsäuren und ihre Salze, obgleich gerade nur deren Koordinationsformel  $R.C \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle H$  bereits als

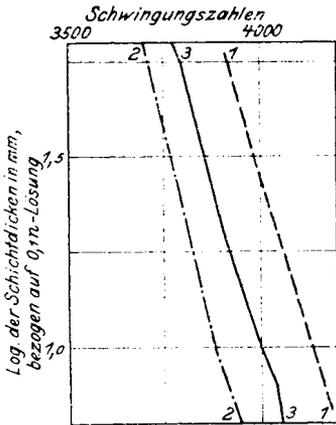
eine Valenzersplitterungsformel angesehen und demgemäß folgendermaßen  $R.C \begin{array}{c} O \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad O \end{array} H$  umgeformt werden kann, nicht stärker, sondern schwächer absorbieren, als die Ester; ferner, daß die chemisch durch-

aus analogen Vorgänge der Salzbildung und Esterifikation zweier Sauerstoffsäuren, nämlich der Essigsäure und Salpetersäure, optisch entgegengesetzte Effekte hervorbringen, u. a. m.

Echte Salze und Pseudosalze.

Als sehr merkwürdig ist schließlich noch hervorzuheben, daß durch Alkohol die Absorption der fettsauren Salze ganz ähnlich, obgleich nie so stark verändert wird wie die der Säuren. So absorbieren die Acetate in alkoholischer Lösung merklich schwächer als in wäßriger Lösung, was (weil damals unerklärlich) bisher nur in der Dissertation meines Mitarbeiters E. Scharf veröffentlicht worden ist. Nach der nebenstehenden Tafel V gilt dies aber auch für die Trichloracetate, deren Absorption darnach etwa zwischen der echten Säure bzw. den wäßrigen Salzlösungen und der Ester bzw. der mit ihnen identischen Pseudosäure liegt. Diese optische Veränderung der Salze durch Alkohol kann auch nur analog erklärt werden: Wie die echten Säuren  $R.CO_2:H$  durch Alkohol praktisch vollständig zu Pseudosäuren  $R.CO.OH$  (in Form von Alkohol-Solvaten)

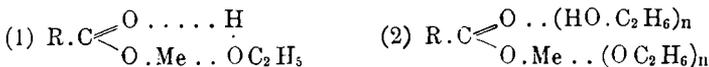
Tafel V. Trichlor-essigsäure und Ammoniumsalz. n, 0.1-n, 0.01-n-Lösungen.



1. Säure in Petroläther und Wasser (echte Säure). Salze in Wasser.
2. Säure in Alkohol und Äther (Pseudosäure).
3. Ammoniumsalz (Säure +  $NH_3$ ) in Alkohol (z. T. Pseudosalz).

Wie die echten Säuren  $R.CO_2:H$  durch Alkohol praktisch vollständig zu Pseudosäuren  $R.CO.OH$  (in Form von Alkohol-Solvaten)

werden, so verwandeln sich die »echten« Salze  $R.C \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix} Me$  durch Alkohol partiell in »Pseudosalze«  $R.C \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix} Me$ , aber natürlich wieder unter chemischer Betätigung des Alkohols, etwa so, daß dessen Hydroxyl-Wasserstoff mit dem Carbonyl und dessen Sauerstoff mit dem Metall in Beziehung tritt, im Sinne der einfachsten Formel (1) oder wohl richtiger der komplizierteren, unbestimmteren Formel (2):



Ähnlich ist darnach auch die bisher unerklärliche Beobachtung K. Schaefers zu deuten, wonach gewisse Nitrate, z. B. Calciumnitrat, in Alkohol merklich anders als in Wasser absorbieren und

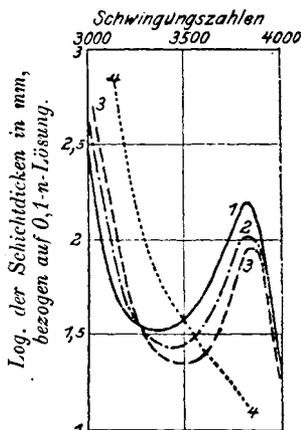
sich darin optisch bereits etwas den Estern nähern, wie Tafel VI zeigt. Derartige Nitrate  $\text{NO}_3\text{:Me}$  werden in Alkohol auch partiell zu den Pseudosalzen  $\text{NO}_2\text{:OMe}$  umgewandelt, die darnach die alte, esterähnliche Struktur besitzen.

Diese umlagernde Wirkung des Alkohols gegenüber gewissen gelösten Nitraten ist um so bemerkenswerter, als nach K. Schaefer sogar geschmolzenes Kaliumnitrat optisch identisch mit den Ionen, also ein homogenes echtes Salz  $\text{NO}_3\text{:K}$  ist.

Daraus, daß Alkohol die Absorption der Nitrate und der fettsauren Salze nicht, wie von einem nur physikalisch wirkenden Lösungsmittel zu erwarten wäre, gleichartig verändert, sondern die der Acetate verstärkt und die der Nitrate schwächt, folgt auch, daß diese optisch verschiedene Wirkung nur in obigem Sinne chemisch erklärt werden kann: Nitrate und carbon-saure Salze werden beide chemisch durch Alkohol gleichartig verändert, also beide ähnlich den Estern; und der optische Effekt dieser gleichartigen Wirkung ist nur deshalb dem Sinne nach verschieden, also bei den Nitraten hypsochrom, weil die Salpetersäureester schwächer absorbieren, und bei den fettsauren Salzen umgekehrt bathochrom, weil die Fettsäureester stärker absorbieren als die wäßrigen Lösungen der zugehörigen echten Salze. Ferner zeigt sich am äthylthiokohlensauren Kalium, daß Alkohol als bloßes Lösungsmittel auch die Absorption von Salzen nicht verändert, denn dieses Salz ist nach meinen früheren Versuchen in Wasser und Alkohol optisch identisch, behält also auch in Alkohol die Konstitution eines echten Salzes  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{C}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{S} \end{smallmatrix}\right\rangle\text{K}^1$ .

In alkoholischen Lösungen gewisser Nitrate sind darnach ebenso wie in denen der fettsauren Salze Gleichgewichte von echten und von Pseudosalzen vorhanden. Die Lage dieser Salz-Gleichgewichte wird von der Natur der Anionen und Kationen genau in dem erwarteten Sinne beeinflußt: Die Tendenz zur Bildung von Pseudosalzen steht im umgekehrten Verhältnis zur Stärke beider Ionen, wird also um so größer, je schwächer positiv die

Tafel VI.  
Calciumnitrat in Wasser  
und Alkohol.



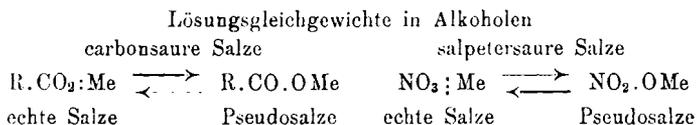
1. In  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. In 98-proz.  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .
3. In absolutem  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .
4.  $\text{NO}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$  in  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

<sup>1)</sup> B. 46, 3583 [1913].

Kationen einerseits und je schwächer negativ die Anionen andererseits werden.

Dieser Einfluß der Metallionen zeigt sich an der schon von K. Schaefer gemachten, erst jetzt erklärlichen Beobachtung<sup>1)</sup>, daß Alkohol-Lösungen von Ammoniumnitrat sich nicht merklich, die von Lithiumnitrat bereits deutlich und die von Calciumnitrat noch stärker von den entsprechenden wäßrigen Salzlösungen unterscheiden, also mit Abnahme des elektropositiven Charakters der Metallionen sich zunehmend optisch den Estern nähern, also in Pseudosalze übergehen.

Ebenso zeigt sich, daß das sehr stark negative Nitrat-Ion sich in den Nitraten schwieriger, aber die schwächer negativen Carbonsäure-Ionen in den fettsauren Salzen leichter isomerisiert werden, darin, daß das Ammoniumsalz der Salpetersäure in Alkohol vollständig als echtes Salz  $\text{NO}_3:\text{H}_4\text{N}$  erhalten bleibt, das der Trichlor-essigsäure,  $\text{CCl}_3.\text{CO}_2:\text{H}_4\text{N}$ , aber in demselben Medium weitgehend zu dem esterähnlichen Pseudosalz,  $\text{CCl}_3.\text{CO}.\text{OH}_4\text{N}$ , umgewandelt wird. Im allgemeinen gilt also:



Die Pseudocarbonsäuren werden vielleicht, ähnlich den Phenolen, als negativ substituiertes Wasser ( $\text{R}.\text{CO})\text{OH}$  nicht absolute Nichtelektrolyte sein, also nicht unbedingt nur nach Umwandlung in die echten Säuren ionisieren, wohl aber wird ihre Dissoziations-tendenz von ganz anderer und so viel geringerer Größenordnung sein, daß sie praktisch vorläufig vernachlässigt werden kann. Diese Verhältnisse lassen sich an der Kohlensäure verfolgen.

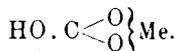
Die Konstitution der wahren Kohlensäure, d. i. des in wäßrigem Kohlendioxyd als ionisierbare Verbindung enthaltenen Anteils, entspricht natürlich nicht der üblichen Strukturformel einer Dihydroxyl-

verbindung  $\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ , die jetzt als die der »Pseudokohlensäure« er-

scheint, sondern, da direkte Ionisierbarkeit durch Bindung des ionisierbaren sauren Wasserstoffatoms an zwei Wasserstoffatome bedingt ist, der Formel  $\text{HO}.\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{H}$ , die also zugleich eine Koordinations- und eine Strukturformel (Hydroxylformel) darstellt. Denn da nach

<sup>1)</sup> Z. f. wissenschaftl. Photographie 8, 263—268 [1910].

A. Thiel und Lotte Pusch<sup>1)</sup> die wahre Kohlensäure eine starke Säure ist, deren Affinitätskonstante etwa 3.5 mal so groß ist als die der Ameisensäure, enthält sie nur das eine H-Atom nach Art der übrigen echten Monocarbonsäuren ionogen gebunden; das andere ist alkoholisch gebunden (wie in  $\text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ), und nicht merklich sauer, entsprechend der neutralen Reaktion der Monometallsalze



Immerhin ist die Gruppe  $\text{CO}_2\text{:Me}$  ungesättigter und saurer als  $\text{CH}_3$ , und so ist auch die Neigung zur Salzbildung im sogen. sauren Carbonate  $\text{HO}\cdot\text{CO}_2\text{:Me}$  ähnlich wie im Phenol  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  größer als im Alkohol  $\text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

Die Bedingungen und Ursachen der Ionisation der sehr schwachen Säuren ohne ionogene Bindung, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$ ,  $\text{ClOH}$ ,  $\text{HO}\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH}$  usw. sollen erst später behandelt werden. Ebenso bleibt die Frage, ob und wie weit Pseudosalze  $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{OMe}$  sich als solche oder erst nach Umwandlung in die echten Salze ionisieren können, späteren Versuchen zur Beantwortung vorbehalten. Jedenfalls dürfte aber das bekannte abnorme Verhalten gewisser Acetate schwach positiver Metalle, z. B. des Kupferacetats in wäßriger Lösung, wonach sich das Acetat-Ion und Kupfer-Ion nicht oder nur sehr langsam von einander trennen, dadurch zu erklären sein, daß solche abnorm schwer dissoziierende Salze Pseudosalze sind, also Kupferacetat (schematisch ausgedrückt) nicht der Formel  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{O} \end{matrix}\text{cu}$ , sondern der Formel  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{O} \end{matrix}\text{cu}$  entspricht, bezw. ein Lösungsgleichgewicht beider Salze bildet.

#### Ionogene Bindung und Ionisation.

Daß der ionogene Zustand, also die gleichzeitige Bindung des ionisierbaren Wasserstoffs (oder Metalls) an die zwei Sauerstoffatome der echten Carbonsäuren  $\text{R}\cdot\text{CO}_2\text{:H}$  wesentlicher ist als der ionisierte Zustand, also als ionisierter Wasserstoff, zeigen verschiedene neu entdeckte Tatsachen, die mit der älteren, rein physikalischen Dissoziationstheorie und deren Annahme, daß eine Säure bezw. deren Reaktionsfähigkeit (Stärke) durch die Bildung bezw. Konzentration von Wasserstoffion in wäßriger Lösung bedingt sei, nicht vereinbar sind. Denn gewisse katalytische Reaktionen werden durch undissoziierte Säuren in derselben Reihenfolge beschleunigt wie durch H-Ionen, so z. B. nach H. Staudinger<sup>2)</sup> die Abspaltung von Stickstoff aus

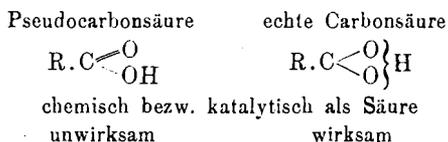
<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 22, 206.

<sup>2)</sup> B. 49, 1898 [1916].

Diazoverbindungen bei Ausschluß ionisierender Medien. Daß tatsächlich nicht die Ionen bezw. das H-Ion der Säuren, sondern nur die eigenartige, hier nachgewiesene ionogene Bindung des sauren H-Atoms der Carbonsäuren an zwei Sauerstoffatome diese chemische Reaktionsfähigkeit bedingt, läßt sich in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den optischen Ergebnissen dieser Arbeit durch folgenden Versuch beweisen, der wegen seiner Einfachheit und prinzipiellen Bedeutung wohl ein Fundamentalversuch genannt werden dürfte.

Diazo-essigester wird durch Trichlor-essigsäure in Petroläther mit außerordentlicher Geschwindigkeit, in ätherischer Lösung gar nicht und in alkoholischer Lösung nur äußerst langsam unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt.

Man braucht also nur annähernd gleich konzentrierte Lösungen von Trichlor-essigsäure in diesen Medien mit einem Tropfen Diazo-essigester zu versetzen, um den gewaltigen Unterschied der Reaktionsfähigkeit derselben Säure in den zwei nicht ionisierend wirkenden Medien wahrzunehmen. Die Petroläther-Lösung, die optisch nur echte Säure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}$  enthielt, zerstört den Diazoessigester unter rapider Stickstoff-Entwicklung sehr rasch vollständig; die ätherische Lösung, die optisch nur die Pseudocarbonsäure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  enthält, bleibt ohne sichtbare Gasentwicklung tagelang gelblich; die alkoholische Lösung, die optisch auch fast nur die Pseudosäure, aber zufolge ihrer Leitfähigkeit doch auch geringe Mengen der echten Säure enthält, zersetzt den Ester äußerst langsam. Wieder scheinen hierbei also nach dem Augenschein die Lösungsmittel direkt diese großen Unterschiede zu bewirken; tatsächlich wirken sie aber, zufolge der optischen Untersuchung, auch reaktionskinetisch nur indirekt durch einseitige Verschiebung der Gleichgewichte zwischen echter und Pseudocarbonsäure. Somit ist auch chemisch bewiesen: Trichlor-essigsäure in Petroläther einerseits und in Äther und Alkohol andererseits sind auch chemisch zwei völlig verschiedene Individuen; es gilt also sicher in Bezug auf Diazoessigester, höchst wahrscheinlich aber auch für viele analogen Vorgänge:



Ob die katalytische Wirksamkeit und damit die Stärke einer Säure im undissoziierten Zustande der Konzentration des ionogen gebundenen Wasserstoffs (der echten Säure) proportional ist, ist durch die hiermit vorbehaltenen quantitativen Versuche festzustellen. Vor-

läufig wurde nur qualitativ noch beobachtet, daß homogene Essigsäure aus Diazoessigester nur sehr langsam Stickstoff entwickelt, nach Zusatz von Wasser aber viel rascher, was zwar nach Bredigs schöner Untersuchung<sup>1)</sup> ber diesen Vorgang, nicht aber nach dem optischen Befund, daß homogene und konzentriert-wubrige Essigsäure nicht merklich verschieden absorbieren, zu erwarten war. Abgesehen davon, daß die optische Methode zu unempfindlich ist, um die den echten Säuren entstammenden, schwächer absorbierenden Essigsäure-Ionen in geringer Konzentration nachzuweisen, scheinen hiernach doch H-Ionen, oder richtiger, die Ionen der echten Säure noch schneller zu wirken, als ionogen gebundener Wasserstoff, oder richtiger die echte undissoziierte Säure, was ja auch völlig begrifflich ist. Jedenfalls wird aber durch den obigen Versuch mit Trichloressigsäure bewiesen: Nicht H-Ion bzw. die Ionen einer Säure, sondern ionogen gebundener Wasserstoff bzw. die ionogenen Bindungen in einer echten Säure sind die primäre Ursache der sogen. H-Ionen-Katalyse von Säuren. Damit wird angezeigt, daß die Dissoziation in letzter Instanz durch bestimmte konstitutive Eigenschaften der Elektrolyte bedingt, ihre Theorie also auf rein chemische Basis gestellt werden dürfte — was gleichfalls erst später näher begründet werden wird.

Schon jetzt kann aber die bemerkenswerte Entdeckung von H. C. S. Snethlage<sup>2)</sup>, daß die starken Säuren wie die Salze unabhängig von der Konzentration, also im Sinne der älteren Dissoziationstheorie unabhängig vom Dissoziationsgrade, physikochemisch homogen sind, daß aber die schwachen Säuren unter gleichen Bedingungen sich so verhalten, als ob sich in ihr zwei heterogene Arten von Teilchen befinden, genauer präzisiert werden.

Die in den starken Säuren ausschließlich, in den schwachen Säuren nur partiell vorhandenen Teilchen werden von Snethlage als »aktive«, die nur in schwachen Säuren daneben noch vorhandenen Teilchen als »praktive« Moleküle bezeichnet; ihre physikochemisch ermittelten, vom Dissoziationsgrade nicht (wesentlich) beeinflussten Eigenschaften sind nunmehr rein chemisch, durch konstitutive Verschiedenheit zu erklären: Die aktiven Moleküle sind identisch mit den auch katalytisch aktiven echten Säuren und enthalten ionogen gebundenen Wasserstoff, die praktiven Moleküle sind identisch mit den Pseudo-Carbonsäuren und enthalten nicht ionogen gebundenen Hydroxyl-Wasserstoff. So besteht z. B. die Trichlor-essigsäure, die nach

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 11, 525 [1905].

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 90, 1 und 139 [1915].

dieser Arbeit praktisch (fast) nur eine echte Säure ist, auch nach Snethlage »hauptsächlich aus aktiven Molekülen«, die also chemisch der Formel  $C Cl_3 \cdot CO_2 : H$  entsprechen<sup>1)</sup>.

Optisch nachweisbare und optisch indifferente Veränderungen von Elektrolyten.

Die hier gewonnenen Resultate geben auch Aufschluß darüber, welche chemischen Veränderungen von Elektrolyten beim Übergang in wäßrige Lösung gleichzeitig optische Veränderungen hervorbringen, also optisch nachweisbar sind, und welche keine optisch nachweisbaren Effekte hervorbringen — wobei unter derartigen Effekten natürlich nur solche im sichtbaren und ultravioletten

<sup>1)</sup> Einige Bemerkungen Snethlages über meine zu seinen Entwicklungen herangezogenen Arbeiten sind jedoch nicht ganz richtig. Zunächst bezweifelt der Autor (Pb. Ch. 90, 169), daß »nach Hantzsch ganz allgemein die Ionisation ein optisch indifferenter Vorgang sein soll«. Dies ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit wohl einwandfrei bestätigt, aber auch schon früher von mir an der Trichlor-essigsäure nachgewiesen und zwar in einer Arbeit, die Hr. Snethlage übersehen zu haben scheint, da er auf ihre besonders genauen Resultate (Ph. Ch. 86, 624—632) im Unterschiede zu den wiederholt zitierten Arbeiten anderer Autoren, z. B. von R. Wright, nicht hinweist. So habe ich auch nirgends die mir von Hrn. Snethlage zugeschriebene Ansicht geäußert, daß sich nicht nur in einer Salzlösung, sondern auch in Lösungen organischer Säuren ganz allgemein sämtliche Moleküle optisch identisch verhalten. Tatsächlich hatte ich dies wieder nur für die Trichlor-essigsäure als Grenzfall nachgewiesen; daß dies für die übrigen Carbonsäuren nicht gilt, habe ich schon B. 46, 3571 [1913] gezeigt — und so besteht statt des angeblichen Widerspruchs einiger meiner Resultate mit Snethlages Hypothese vielmehr weitgehende Übereinstimmung — nur daß seine aktiven und präaktiven Moleküle durch diese Arbeit als konstitutiv verschiedene Moleküle erwiesen worden sind. So habe ich auch nicht, wie Hr. Snethlage glaubt, daraus, daß die Absorptionskurven der organischen Säuren denen der Natriumsalze meist sehr nahe liegen, geschlossen, daß die Dissoziation ein optisch indifferenter Vorgang ist, zumal ich ja selbst auf die optischen Differenzen zwischen den meisten Säuren und ihren Natriumsalzen hingewiesen habe (B. 46, 3587 [1913]); ich habe vielmehr diesen Schluß nur aus der von mir nachgewiesenen optischen Identität undissoziierter Trichlor-essigsäure (in Petroläther) mit ihren wäßrigen Salzlösungen geschlossen — und zwar mit Recht. So kann auch schließlich die Meinung Snethlages, ich hätte überhaupt die Ionisation von Säuren ganz allgemein für optisch indifferent gehalten, in dieser Form nur auf einem Mißverständnis beruhen: der Vorgang ist optisch indifferent bei echten Säuren, aber optisch nicht indifferent bei Pseudosäuren, und deshalb bei den meisten Carbonsäuren nicht indifferent, weil sie meist Lösungsgleichgewichte von echten und Pseudo-Säuren sind.

Spektralgebiet, nicht aber solche im Ultrarot verstanden werden, da in letzterem Gebiete bekanntlich Wasser und auch die Verbindungen des Wassers eine charakteristische Absorption besitzen.

Diese Entwicklungen sind deshalb nicht unwichtig, weil die Hydratation mit Recht als Vorstufe der Ionisation angesehen und damit die Frage nach dem optischen Effekt der letzteren beantwortet wird.

Beschränken wir uns vorläufig unter Ausschaltung der Basen auf die wichtigeren Verhältnisse der Säuren und Salzen und beginnen wir mit dem einfachsten Fall.

1. Elektrolyte (Salze und Säuren), deren Anionen und Kationen durchlässig sind (z. B. Schwefelsäure und die Alkali- und Erdalkalisulfate), bleiben durch das optisch gleichfalls durchlässige Wasser bezw. in wäßriger Lösung durchlässig. So selbstverständlich diese Tatsache optisch ist, so wichtig ist doch deren chemische Konsequenz: Obgleich sich hierbei die einfachen Metallionen zu komplexen Aquoionen und zwar wohl (wie sicher beim Magnesiumsalz) mindestens zu Hexaquo-Ionen,  $\text{Me}(\text{OH}_2)_6$ , hydratisieren und damit nicht mehr direkt, sondern nur noch indirekt an das Anion gebunden werden, obgleich sich auch das H-Ion der Säure sicher primär mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}\cdot\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  verbindet (worauf unten näher eingegangen wird), und obgleich diese chemischen Vorgänge sehr starke thermische Effekte hervorbringen, sind doch ihre optischen Effekte (im sichtbaren und ultravioletten Gebiet) gleich Null.

2. Elektrolyte (Salze und Säuren), deren eines Ion durchlässig ist, das andere aber absorbiert, verändern beim Übergang in wäßrige Lösung ihr nach dem Vorangehenden allein in Betracht kommendes absorbierendes Ion vielfach optisch auch nicht. Am deutlichsten zeigt sich dies, wie schon aus meinen früheren »optischen Untersuchungen über die Chromophore farbiger Salze und Säuren«<sup>1)</sup> hervorgeht, bei Säuren und Salzen mit farbigen Anionen, wie  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ ,  $\text{MnO}_4\text{H}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  usw., aber auch bei solchen mit farbigen Anionen wie  $\text{Co}(\text{OH}_2)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  usw., und bedeutet dann natürlich, daß diese Ionen auch in wäßriger Lösung durch Wasser nicht konstitutiv verändert werden, daß also z. B.  $\text{CrO}_4^{2-}$ - und  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen sich nicht hydratisieren, und daß die komplexen Kationen  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  und das Aquo-Ion  $\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{2+}$  als solche im Wasser fortbestehen. Derartige wasserfreie Salze werden dagegen beim Übergang in wäßrige Lösung meist optisch stark verändert. Dies gilt für fast alle einfachen farbigen Metallionen, z. B. in wasserfreien Kobalt- und Kupfersalzen und bedeutet natürlich, daß sich diese Ionen durch Wasser konstitutiv verändern,

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 72, 362 [1910].

d. h. zu komplexen Aquo-Ionen werden. Aber gerade daraus, daß jede konstitutive Veränderung eines absorbierenden Ions durch direkte Bindung des nicht absorbierenden Wassers an dieses Ion sich durch eine wesentliche optische Änderung zu erkennen gibt, darf man auch umgekehrt aus der optischen Unveränderlichkeit eines absorbierenden Ions beim Übergang in wäßrige Lösung auf sein chemisch unverändertes Fortbestehen in Wasser schließen. So beweist also das unveränderte Fortbestehen des im geschmolzenen Salpeter vorhandenen Nitrationsbandes in allen wäßrigen Nitratlösungen, daß das Ion  $\text{NO}_3'$  Wasser weder koordinativ zu einem Aquo-Ion, z. B.  $[\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , noch strukturell zu dem einwertigen Ion der dreibasischen Orthosalpetersäure  $[\text{NO}_4\text{H}_2]'$  bindet. So ist auch das in wäßrigen Salpetersäure-Lösungen nachgewiesene Trihydrat entweder ein den Fettsäure-Hydraten analoges »heterogenes Assoziationsprodukt« (siehe die vorangehende Arbeit) oder ein Anlagerungsprodukt von Wasser an das H-Ion der Säure.

Optische Veränderungen absorbierender Ionen in nicht wäßrigen, aber gleichfalls durchlässigen, z. B. alkoholischen Lösungen sind danach auch auf chemische Veränderungen zurückzuführen. Wie Acetat-Ion in alkoholischer Lösung essigsaurer Salze deshalb anders absorbiert als in wäßriger, weil das Ion der echten Säure sich (in Form von Alkohol-Solvaten) in das Ion der Pseudosäure umwandelt, so ist dieselbe Veränderung natürlich auch bei vielen anderen Ionen möglich und könnte so deren optische Veränderung in nicht wäßrigen Medien chemisch erklären. Dazu kommt natürlich noch eine andere chemische Erklärungsmöglichkeit derartiger spezifischer, optischer Effekte verschiedener Lösungsmittel: die koordinativ als gesättigt geltenden Ionen, z. B. von den Typen  $\text{MeX}_4$  und  $\text{MeX}_6$ , könnten doch nicht absolut gesättigt sein, also doch noch durch Addition von Lösungsmittel-Molekülen noch gesättigter werden und sich dadurch optisch verändern.

3. Elektrolyte, deren beide Ionen absorbieren (was natürlich nur bei Salzen, nicht aber bei Säuren eintreten kann), werden sich gegen Lösungsmittel zwar komplizierter, aber im Prinzip nicht anders als die vorhergehende Gruppe verhalten und brauchen deshalb nicht weiter behandelt zu werden.

Das Ergebnis ist also folgendes: Durch optisch durchlässige Stoffe und Lösungsmittel werden optisch durchlässige Ionen überhaupt nicht und absorbierende Ionen an sich ebensowenig optisch verändert; wenn sie beim Übergang in wäßrige Lösung dennoch verändert werden, so werden die ursprünglichen Ionen durch chemische Anlagerung von Wasser in neue Ionen von anderer neuer Absorption verwandelt. Alle

direkten Anlagerungen von Lösungsmitteln an ein chromophores Zentralatom (Metall-Kation) in erster Sphäre erzeugen also durch chemische Veränderungen optische Effekte; alle analogen, optisch wahrnehmbaren Anlagerungen an chromophore Anionen sind danach auch direkte Additionen in erster Sphäre — beides also Vorgänge, die durch Betätigung von Haupt- oder Nebervalenzen sich vollziehen. Im Gegensatz hierzu stehen die außerdem noch möglichen, aber optisch und chemisch nicht oder kaum wirkenden Anlagerungen von Lösungsmitteln, wie sie in der vorhergehenden Arbeit als sogen. »heterogene Assoziationen« charakterisiert worden sind. Dieselben sind natürlich nicht nur bei Nichtelektrolyten, sondern auch bei Ionen möglich und können dann z. B. bei komplexen Ionen als Anlagerungen in zweiter Sphäre den optisch stark veränderten Anlagerungen in erster Sphäre gegenübergestellt werden. Die Ionen von Elektrolyten verhalten sich also gegenüber optisch indifferenten Stoffen oder Lösungsmitteln genau wie undissoziierbare Moleküle von Nichtelektrolyten. Nur lichtabsorbierende Ionen werden (wie absorbierende Nichtelektrolyte) durch direkte Addition des optisch indifferenten Wassers in erster Sphäre, also chemisch durch Bildung neuer Ionen, z. B. von Aquo-Ionen optisch verändert; etwaige weitere lockere Additionen in zweiter Sphäre, die den lockeren heterogenen Assoziationen eines absorbierenden Nichtelektrolyten mit indifferenten Stoffen entsprechen, bringen bereits keine oder nur äußerst geringfügige optische Effekte hervor.

Damit gelangen wir zur Frage nach dem optischen Effekt der Ionisation, also des Überganges eines nicht ionisierbaren Elektrolyten in seine von einander (anscheinend) unabhängigen Ionen durch wäßrige Lösung. — Diese Trennung kann chemisch nur durch die Verbindung von unbekannt vielen Wassermolekülen mit den Ionen bewirkt werden. Ihr kann vorangegangen sein erstens die Bildung bestimmt definierter neuer Ionen durch Wasseraddition in erster Sphäre, also die Bildung von Aquo-Ionen, und zweitens die Addition von Wasser in zweiter Sphäre, also die Bildung von heterogenen Assoziationen. Erstere bringt aber bereits bei nicht absorbierenden Metallionen keine optischen Veränderungen hervor; letztere, die Bildung von Molekular-Additionen, bewirkt wesentliche optische Effekte überhaupt nicht mehr. Danach wird die erst hierauf folgende Trennung der Ionen durch Anlagerung von noch mehr Wasser optisch erst recht nicht mehr nachweisbar sein. Danach kann die durch anodische oder kathodische Überführung nachgewiesene, mit den Ionenhydraten wandernde Wasserhülle, deren Größe bisweilen schätzungsweise bestimmt worden ist, nach Abzug des in erster Sphäre in den Aquo-Ionen enthaltenen Wassers höchstens in zweiter Sphäre als lockeres Hydratwasser ähnlich

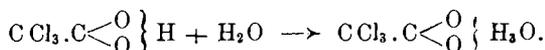
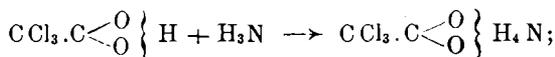
an die Ionen angelagert sein, wie in den »heterogenen Assoziationsprodukten« das Wasser an Alkohole oder der Methylalkohol an gewisse organische Verbindung angelagert ist (siehe die vorangehende Arbeit); wahrscheinlich wird aber die eigentliche Wasserhülle der Ionen, weil überhaupt nicht mehr direkt nachweisbar, noch lockerer, also, konstitutiv ausgedrückt, in dritter Sphäre sich zwischen die getrennten Ionen geschoben haben, dann aber auch optisch nicht mehr nachweisbar sein.

Zu diesen chemischen Veränderungen bei der Trennung der Ionen käme hierzu physikalisch nur noch die Verteilung der entgegengesetzten gleichen elektrischen Ladungen auf Anion und Kation, falls dieser Zustand nicht bereits im undissoziierten Elektrolyten vorhanden ist. Da aber dem Elektron wohl von keiner Seite eine spezifische Lichtabsorption zugeschrieben werden wird, so ist eine Veränderung der Lichtabsorption eines Elektrolyten durch seinen Übergang in den Ionenzustand bei keiner Phase dieser Veränderung zu erwarten. Diese Voraussage stimmt aber auch vollkommen mit der in allen gut untersuchten Fällen nachgewiesenen optischen Identität undissoziierter Elektrolyte mit deren Ionen, so auch gerade in den hier behandelten wichtigen Beispielen der Salpetersäure- und Carbonsäure-Ionen mit den undissoziierten Salzen bzw. echten Säuren: weder die charakteristische selektive Absorption des Nitrat Ions im homogenen Salpeter, noch die schwache allgemeine Absorption des Trichlor-acetat-Ions in der nicht ionisierten Trichlor-essigsäure wird in wäßriger Lösung durch Übergang in die wirklichen Ionen verändert.

Die Vorgänge bei der Ionisation eines Salzes mögen am Beispiel des Salpeters veranschaulicht werden: der undissoziierte Stoff  $\text{NO}_3 : \text{K}$  liefert zunächst ein Aquo-Ion,  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{K}$ , wahrscheinlich  $(\text{H}_2\text{O})_6\text{K}$ ; dieser Vorgang ist optisch indifferent. Gleichzeitig könnte auch das Anion analog konstitutiv durch direkte Bindung von Wasser (in erster Sphäre) ein Aquoion liefern; da es aber als stark absorbierendes Ion sich hierbei optisch verändern müßte, während es optisch konstant bleibt, findet dieser Vorgang nicht statt. So sind die Anlagerungen von Wasser an das  $\text{NO}_3$ -Ion, wie sie zufolge der Existenz des Salpetersäure-Trihydrats auch beim Kaliumnitrat wahrscheinlich sind, als optisch wirkungslos, entweder lockere Molekular-Additionen oder solche von noch unbestimmterer Art.

Der Chemismus der Ionisation einer Säure erfolgt nur scheinbar wegen der Bildung von H-Ion etwas anders, im Prinzip aber gleich, wie am Verhalten der Trichlor-essigsäure als einer homogenen echten Säure erläutert werde. Auch hier ist die erste Vorstufe der Ionisation eine Addition von Wasser. Bekanntlich steht der älteren physiko-

chemischen Annahme einer direkten Bildung der Assoziation von H-Ion in wäßrigen Säurelösungen die neuere chemische Annahme A. Werners gegenüber, wonach primär durch Anlagerung von Wasser an das saure, d. i. ionogen gebundene Wasserstoffatom Oxoniumsalze entstehen, ganz analog wie durch Anlagerung von Ammoniak Ammoniumsalze gebildet werden:

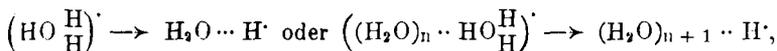


Diese einfachsten »Hydroxoniumsalze« sind auch von mir in sehr sauren Lösungen als echte, völlig ionisierte Elektrolyte nachgewiesen worden, die also neben dem Säureion das Ion  $\text{H}_3\text{O}$  enthalten. Denn nach meinen Molekulargewichtsbestimmungen in absoluter Schwefelsäure<sup>1)</sup> verhält sich 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in diesem Medium genau so wie 1 Mol.  $\text{H}_3\text{N}$ : sie sind als saures Oxonium- und Ammoniumsulfat gelöst und so vollkommen dissoziiert wie saures Kaliumsulfat. Diese sehr saure Flüssigkeit enthält also das gesamte Wasser als ionisiertes Hydroxonium:



Da nun die Ammoniumsalze optisch identisch sind mit den freien echten Säuren (wie an der Trichlor-essigsäure nachgewiesen worden ist), können auch die Oxoniumsalze sich optisch nicht anders verhalten, da Wasser in dem hier in Frage kommenden Ultraviolettgebiet ebensowenig absorbiert wie Ammoniak. Nun ist allerdings das einfache Oxoniumsalz der Trichloressigsäure noch nicht wie das der Schwefelsäure nachgewiesen; wahrscheinlich wird es in der wäßrigen Lösung, ähnlich wie die Salze einfacher Metallionen, zunächst noch weiter Wasser addieren, also ein Aquosalz,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \text{H}_3\text{O}$ , analog dem isolierten Calciumsalz,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6 \text{Ca}$ , bilden; aber da Ammonium- und Calcium-Trichlor-acetat optisch identisch mit der freien Säure sind, können auch das Oxoniumsalz und seine hydratischen Anlagerungsprodukte nicht optisch verschieden sein. So ist tatsächlich auch die wäßrige Lösung der Säure optisch nicht verschieden von der indifferenten Lösung (in Petroläther).

Ob nun die Hydroxonium-Ionen in wäßriger Lösung vollständig in Wasser und hydratisierte Wasserstoff-Ionen zerfallen:



<sup>1)</sup> Ph. Ch. 61, 257.

oder ob beide nur im Gleichgewicht mit einander stehen, oder ob endlich sogar beide identisch sein könnten, braucht hier nicht erörtert zu werden; ebensowenig, daß damit zahlreiche wichtige, bisher rein physikochemisch erklärte Vorgänge in wäßriger Lösung in letzter Instanz rein chemisch erklärt werden können<sup>1)</sup>. Für den Zweck dieser Arbeit genügt es zu betonen, daß auch der obige sekundäre Zerfall von Oxonium in hydratisiertes H-Ion optisch keinen Effekt hervorbringen kann; denn hydratisiertes H-Ion wird ebensowenig wie das Elektron die Lichtabsorption gelöster Elektrolyte beeinflussen.

So kann der Übergang einer echten Säure durch Wasser oder Basen in allen Phasen bis schließlich zu den getrennten Ionen durch folgendes Umwandlungsschema annähernd veranschaulicht werden, wobei natürlich die Zahl der addierten Wassermoleküle willkürlich, aber auch unwesentlich ist; wesentlich ist nur, daß sich alle diese Veränderungen außerhalb des chemisch und optisch unverändert bleibenden chromophoren Säureions mit lauter optisch durchlässigen Stoffen abspielen und deshalb die Lichtabsorption dieses einzig absorbierenden Ions optisch nicht nachweisbar beeinflussen:

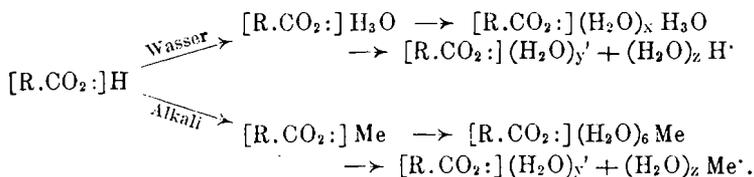
<sup>1)</sup> Erwähnt sei nur, daß die neuere physikochemische Definition der Säuren als Stoffe, die in wäßriger Lösung H-Ion bilden und deren Stärke durch die Konzentration des H-Ions bestimmt und gemessen wird, wieder im Sinne der alten Definition auf rein chemischer Basis gegeben werden kann: daß Säuren Wasserstoffverbindungen sind, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden kann, und daß die Stärke der Säuren durch den Umfang der Salzbindung gegenüber Basen bestimmt wird. Denn wie sich hierbei bekanntlich im allgemeinen Gleichgewichte bilden:



deren Lage durch Hydrolyse bestimmt wird, und wie die Säuren umso schwächer sind, je weniger vollständig sie Ammoniak zu Ammoniumsalzen addieren, so bildet auch jede Säure mit Wasser primär ein Oxoniumsalz — nur daß dieser Vorgang weit unvollständiger ist, weil Wasser viel weniger positiv und viel weniger ungesättigt ist als Ammoniak. Die Säuren sind danach umso stärker, je weitgehender sie primär in wäßriger Lösung Oxoniumsalze (I.) bzw. sekundär durch deren Zerfall H-Ionen bilden (II.):



Übrigens vermittelt der Nachweis, daß als erste Phase der Reaktion zwischen Säure und Wasser sich Oxoniumsalze bilden, auch zwischen der älteren physikochemischen Annahme, daß die H-Ionen der ursprünglichen Säure entstammen, und der neueren chemischen Erklärung A. Werners, daß sie vom Wasser geliefert werden. Denn wie obige Formulierung zeigt, entstammen sie dem aus Säure und Wasser primär additiv gebildeten Oxoniumsalz, also zum Teil der Säure und zum Teil dem Wasser.

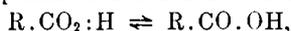


Daß dieser jetzt geklärte Sachverhalt trotz seiner Einfachheit so lange verborgen bleiben konnte und optische Veränderungen durch Ionisation in wäßriger Lösung bis jetzt vielfach immer noch für möglich gehalten wurden, liegt natürlich daran, daß die chemischen Veränderungen innerhalb der Säure-Ionen oder mit anderen Worten die Existenz von echten und Pseudo-Carbonsäuren und die allerdings unerwarteten Bedingungen ihres wechselseitigen Überganges bisher verborgen geblieben sind. So verändert sich z. B. die Absorption der homogenen Essigsäure tatsächlich bei der Ionisation; aber nur dadurch, daß die homogene Säure ein Gleichgewicht von echter und Pseudo-Essigsäure  $[\text{CH}_3\text{.CO}_2\text{:H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{.CO.OH}]$  bildet, das sich mit zunehmender Ionisation immer stärker auf die Seite der direkt ionisierbaren echten Säure mit ionogener Bindung verschiebt. So widersprach es ferner aller Erwartung, daß zwei anscheinend durch ihre chemische Indifferenz nabestehende durchlässige Lösungsmittel, wie Äther und Petroläther, häufig und gerade bei den Carbonsäuren, wesentliche und sogar entgegengesetzte chemische und optische Veränderungen hervorbringen können; daß also z. B. Trichloressigsäure durch Äther sehr stark, aber durch Natron gar nicht optisch verändert wird, weil Äther die echte Säure in die Pseudosäure verwandelt, Natron dagegen trotz der Salzbildung das der echten Säure konstitutiv gleiche Salz erzeugt. So können andere anscheinend auch indifferente Lösungsmittel wie Petroläther (und auch Wasser) bei gewissen Stoffen wie Trichloressigsäure schon ohne Ionenbildung den für die Dissoziation nötigen konstitutiven Zustand der ionogenen Bindung herstellen und dadurch einen optischen Effekt erzeugen, der völlig unabhängig von der Ionisation ist.

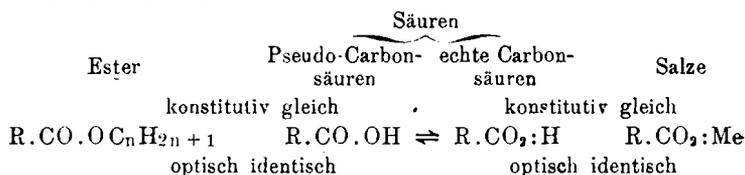
Nach alledem gilt also, wieder im Gegensatz zu einer weitverbreiteten Ansicht: Die Ionisation bewirkt niemals eine nachweisbare optische Veränderung; wohl aber können anscheinend optisch und chemisch indifferente Lösungsmittel indirekt sehr starke optische Veränderungen bei Elektrolyten, und zwar infolge von chemischen, konstitutiven Veränderungen hervorbringen.

Zusammenfassung. Fettsäure-Salze und Fettsäure-Ester sind optisch stets verschieden; die freien Säuren stehen als partielle Elektrolyte optisch im allgemeinen zwischen den zugehörigen Alkali- und Erdalkalisalzen als vollkommenen Elektrolyten und den Estern als Nicht-

elektrolyten; die Säuren sind ferner im Unterschiede zu den Estern je nach der Natur der Lösungsmittel optisch veränderlich und können in Grenzfällen einerseits (z. B. Trichlor-essigsäure in Petroläther und Wasser) mit den Salzen, andererseits (z. B. Trichlor-essigsäure in Äther und Alkohol) mit den Estern so gut wie identisch werden. Da nun, wie nachgewiesen ist, die Lichtabsorption durch Assoziation und elektrolytische Dissoziation, durch optisch durchlässige Lösungsmittel, aber auch durch Salzbildung und Esterbildung an sich nicht merklich (innerhalb der betr. Spektralgebiete und der Genauigkeit der Methode) verändert wird, so können die oben erwähnten optischen Verschiedenheiten und Veränderungen nur chemischer Art, also nur durch konstitutive Veränderungen hervorgerufen sein. Die Ester entsprechen selbstverständlich der üblichen Strukturformel mit Bindung des Alkyls an ein einziges Sauerstoffatom  $R.CO.O C_n H_{2n+1}$ ; für die Salze ergibt sich alsdann, als einzige Möglichkeit einer konstitutiven Änderung, die A. Wernersche Koordinations- oder Komplexformel mit Bindung des Metalls an die beiden Sauerstoffatome  $R.CO_2:Me$ , in welcher zugleich die chemische Eigenart der ionogenen Bindung zum Ausdruck kommt. Die freien Säuren sind danach, entsprechend ihrer optischen, durch Lösungsmittel stark veränderlichen Zwischenstellung im allgemeinen sowohl homogen als auch in Lösungen Gleichgewichte der mit den Salzen optisch identischen echten Säuren und der mit den Estern optisch identischen Pseudosäuren:



Gleichgewichte, die ganz analog wie die des Acetessigesters und aller Keto-Enole, sich erstens je nach der spezifischen Natur der Säuren (d. i. des Restes R) und zweitens je nach der der Lösungsmittel weitgehend einseitig verschieben können. So besteht z. B. Trichlor-essigsäure in Wasser und Ligroin fast nur als echte Carbonsäure,  $CCl_3.CO_2:H$ , in Alkohol und Äther fast nur als Pseudo-Carbonsäure  $CCl_3.CO.OH$ ; homogene Essigsäure bildet ein nach der Seite der Pseudo-säure hin verschobenes Gleichgewicht ( $CH_3.CO_2:H \rightleftharpoons CH_3.CO.OH$ ), das durch Wasser kaum merklich verändert, aber durch Alkohol total zur Pseudoessigsäure wird. So sind die optischen Unterschiede zwischen Fettsäure-Estern, Fettsäuren und fettsauren Salzen durch einen einzigen konstitutiven Unterschied hervorgebracht und chemisch kurz so darzustellen:

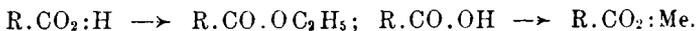


Ohne diese chemischen Veränderungen treten also beim Übergang von Säuren in Salze und Ester auch keine optischen Änderungen auf.

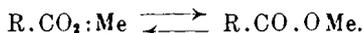
So vollzieht sich die Salzbildung der echten Säuren ohne optische und konstitutive Änderung und kann daher als direkte Salzbildung bezeichnet werden, was z. B. für die Trichlor-essigsäure in Wasser oder Petroläther-Lösung gilt:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H} \rightarrow \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Me}$ ; so gilt dasselbe für die Esterbildung der Pseudosäuren, z. B. der »Pseudo«-Trichlor-essigsäure in Äther oder Alkoholen:



während sich die echten Säuren bei der Esterbildung und die Pseudosäuren bei der Salzbildung optisch und konstitutiv verändern:



Auch fettsaure Salze werden in alkoholischer Lösung, allerdings nicht so weitgehend, optisch esterähnlich, bilden also in diesem Medium analoge Gleichgewichte zwischen echten und »Pseudo«-Salzen:



Dieser isomerisierende Einfluß der Lösungsmittel ist chemischer Art und beruht darauf, daß sie mit den gelösten Säuren Solvate bilden, deren Stabilitätsverhältnisse (echtes Säure-Solvat  $\rightleftharpoons$  Pseudosäure-Solvat) andere sind als die der homogenen Säuren und je nach Art der Lösungsmittel sich verändern. Entsprechendes gilt natürlich auch für die Salze.

Die konstitutive Veränderung in der Bindung des Säure-Wasserstoffs ist auch chemisch nachzuweisen; die sogen. H-Ionen-Katalyse des Diazo-essigesters erfolgt schon durch undissoziierte Trichlor-essigsäure in Petroläther-Lösung, ist also tatsächlich, wenigstens primär, eine Reaktion auf ionogen gebundenen Wasserstoff; sie bleibt andererseits vollständig aus in ätherischer Lösung, die statt ionogen gebundenem Wasserstoff nur Hydroxyl-Wasserstoff (der Pseudosäure) enthält.

Ganz ähnliche optische und chemische Beziehungen bestehen nach K. Schaefer auch zwischen den Salzen und Estern der Salpetersäure und der zwischen beiden stehenden Säure; nur daß die Ester der Salpetersäure viel schwächer, die der Fettsäuren umgekehrt stärker absorbieren, als die zugehörigen Salze. Deshalb erzeugen die chemisch entsprechenden Vorgänge in beiden Reihen optische Veränderungen von entgegengesetzter Richtung.

Die Ionisation ist nach allen genauen Beobachtungen ein optisch indifferenten Vorgang. Daß die Ionen mit den undissoziierten Elektrolyten optisch identisch sein müssen, geht daraus hervor, daß schon

die Salzbildung mit farblosen Basen, sowie die Bildung von Ammonium- und Oxoniumsalzen, aber auch die Übergänge von nicht absorbierenden Metallsalzen in Aquosalze sowie analoge Hydratisierungen und Solvatbildungen, die als Vorläufer der Ionenbildung anzusehen sind, als Reaktionen zwischen optisch indifferenten Stoffen oder Komplexen auch optisch keine Veränderungen erzeugen. Scheinbare Abweichungen hiervon sind durch chemische Änderungen der absorbierenden Säuren verursacht, z. B. bei der Ionisation von Essigsäure durch Umwandlung der Pseudosäure  $\text{CH}_3\text{CO.OH}$  in die Ionen der echten Säure  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

Im schärfsten Gegensatz zu dem optisch indifferenten Vorgange der Ionisation stehen somit die vielfach sehr starken optischen Veränderungen von Elektrolyten durch anscheinend optisch und chemisch indifferente Lösungsmittel; die Umwandlung zwischen echten und Pseudo-Säuren wird ganz wie die zwischen Enolen und Ketonen durch Verschiebung der Stabilitätsverhältnisse von Solvaten (heterogenen Assoziationen) verursacht.

In kürzester Zusammenfassung: Alle optischen und konstitutiven Änderungen der freien Carbonsäuren (und auch der Salpetersäure) durch Lösungsmittel sowie beim Übergang in Salze und Ester beruhen auf einer einzigen, optisch allein nachweisbaren konstitutiven Veränderung; auf dem wechselseitigen Übergang zwischen den Hydroxyllformen mit struktureller Bindung, dem Typus der Nichtelektrolyte und den Koordinations- oder Komplexformen mit ionogener Bindung, dem Typus der Elektrolyte. Alle anderen chemischen Veränderungen innerhalb jeder dieser zwei Typen (Substitutionen durch optisch indifferente Atome oder Komplexe, Anlagerungen von Wasser usw.) sind optisch ebenso indifferente Vorgänge, wie die Dissoziation der Elektrolyte mit ionogener Bindung in ihre Ionen.

Durch die Ergebnisse dieser Arbeiten werden die von mir stets vertretenen Anschauungen bestätigt: zuerst daß jede wesentliche optische Veränderung der Lichtabsorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet von einer chemischen Veränderung herrührt, und daß diese chemische Veränderung selbst dann eine Umlagerung sein kann, wenn sie durch die üblichen Theorien und Formulierungen der Struktur- und Stereochemie nicht zu erklären ist; sodann, daß derartige Umlagerungen nur mit Hilfe von A. Werners Theorie einfach zu erklären sind, daß aber die Theorie der Kraftfelder oder der Valenzersplitterung die optischen Veränderungen der Salz- und Esterbildung bei den Fettsäuren und der Salpetersäure nicht zu erklären vermag.

