

34. Rud. Wegscheider: Zur katalytischen Wirkung der Wasserstoff-Ionen bei Hydrolysen.

(Eingegangen am 10. August 1918.)

Ausgehend von der Regel, daß die Hydrolyse organischer Verbindungen meist durch Wasserstoff-Ionen stark beschleunigt wird, sagen Johannson und Sebelius¹⁾, daß durch ihre Beobachtungen über die Wirkungslosigkeit der Wasserstoff-Ionen bei der Aufspaltung von β -Lactonen in wäßriger Lösung die schöne Einheitlichkeit durchbrochen wurde, die bisher bezüglich der sauren Esterverseifung geherrscht habe. Diese Einheitlichkeit wurde aber in der Tat schon früher durchbrochen. Denn ich²⁾ habe aus den Versuchen von Kastle, Murrill und Frazer über die Verseifung von *p*-Brombenzolsulfonsäure-äthylester in Acetonlösung, sowie aus den von mir mit M. Furcht ausgeführten über die Verseifung des Benzolsulfonsäure-methylesters in wäßriger Lösung³⁾ den Schluß gezogen, daß die Verseifung der Sulfonsäureester durch Wasser von Wasserstoff-Ionen nicht katalytisch beschleunigt wird. Dies wurde dann durch eine auf meine Veranlassung ausgeführte Arbeit von Prätorius⁴⁾ genauer bestätigt. Für die Verseifung der Phosphorsäureester ist das Gleiche aus der Beobachtung von Cavalier⁵⁾ zu schließen, daß Gegenwart von Phosphorsäure oder Schwefelsäure ohne Einfluß sind, wenn auch in diesem Fall vielleicht eine Erklärung der Einflußlosigkeit der Säuren nach Art der von Bodenstein gegebenen⁶⁾ nicht mit gleicher Sicherheit auszuschließen ist.

Auch das auffallend verschiedene Verhalten nahe verwandter Reaktionen bezüglich der katalytischen Wirkung des Wasserstoffs, welches darin zutage tritt, daß zwar die Hydrolyse der γ -, aber nicht die der β -Lactone durch Wasserstoff-Ionen beschleunigt wird, ist schon früher an der Verseifung von Verbindungen mit der Gruppe .SO₂.O-Alkyl beobachtet worden. Denn während die Verseifung der Sulfonsäureester und auch die des Dimethyl- und Diäthylsulfats zu den Alkylschwefelsäuren⁷⁾ durch Wasserstoff-Ionen nicht beschleunigt wird,

¹⁾ B. 51, 480 [1918].

²⁾ Ph. Ch. 41, 52 [1902].

³⁾ M. 23, 1097 [1902].

⁴⁾ M. 26, 1 [1905] oder Wien. Akad. Sitz.-Ber. II b, 113, 942 [1904].

⁵⁾ A. ch. [7] 18, 504 [1899].

⁶⁾ Z. El. Ch. 15, 403 [1909].

⁷⁾ Kremann, M. 28, 13 [1907]; 38, 53 [1917]; Klemenc, M. 38, 553 [1917].

tritt eine solche katalytische Beschleunigung durch Wasserstoff-Ionen bei der Verseifung der Alkylschwefelsäuren (zweite Stufe der Verseifung der Alkylsulfate) auf¹⁾.

Wien, I. Chem. Laboratorium der Universität.

**35. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.
XX.²⁾: Ammoniakate von Cupro- und Lithiumsalzen.**

(Eingegangen am 21. September 1918.)

In der Hoffnung, bei der Untersuchung der Ammoniakate von Salzen einwertiger Metalle auf besonders einfache Verhältnisse zu stoßen, habe ich der kürzlich veröffentlichten Untersuchung über die Stabilität der Silbersalz-Ammoniakate²⁾ eine solche der Ammoniakate von Auro-, Cupro-, Thallo- und Lithiumsalzen folgen lassen. Diese Hoffnung blieb insofern völlig unerfüllt, als die Ammoniakate eines jeden der fünf untersuchten Metalle ein anderes Bild der Stabilitätsreihenfolge zeigten.

Umgrenzt man die Betrachtung zunächst auf die Ammoniakate der Halogenosalze, denen sich übrigens die anderen Salze im Verhalten anschließen, so zeigt sich Folgendes:

Lithiumsalze bilden maximal Tetrammine. Sie folgen in der Reihenfolge ihrer Beständigkeit den Regeln, die früher für die Mehrzahl der Salze zweiwertiger Metalle aufgefunden wurden, indem die Stabilität vom Chlorid zum Jodid steigt. Die gleiche Reihenfolge halten die Triammine des Lithiumchlorids und -bromids inne, bei ihnen ist aber die Differenz der Zersetzungstemperaturen bereits geringer geworden. Noch geringer ist diese Differenz bei den Diamminen, und bei den Monamminen hat sich die Reihenfolge umgekehrt. Dieses ganze Verhalten ist dem bei den Salzen zweiwertiger Metalle beobachteten durchaus ähnlich.

Silbersalze bilden maximal nur Triammine. Ihre Stabilität ist gerade entgegengesetzt derjenigen der Lithiumsalze: sie sinkt vom Chlorid zum Jodid.

Cuprosalze bilden gleichfalls Triammine. Die Stabilität der drei Triammine des Cuprojodids, -bromids und -chlorids ist fast identisch³⁾.

¹⁾ Kremann, M. 31, 165, 256 [1910]; Drushel und Linhart, C. 1911, II, 526; Linhart, C. 1912, II, 1726; Zawidzki und Zaykowski, Bull. Acad. Cracov. Sér. A, 1916, 75.

²⁾ XIX. Mitteilung: B. 51, 706 [1918].

³⁾ Die Dissoziationstemperaturen der Cuprihalogenid-hexamminsalze liegen gleichfalls sehr nahe beieinander; vergl. Ephraim und Bolle, B. 48, 1770 [1915].