

4-Methyl-2-oxy-diphenyl-essigsäure-lacton (VI).

0.1928 g Sbst.: 0.55 ccm n_{10} -Thiosulfat0.1928 g Sbst.: 0.55 ccm n_{10} -Thiosulfat0.1928 g Sbst.: 0.6 ccm n_{10} -Thiosulfat

Mittelwert 0.57 ccm, entspricht 3.2 % Enol.

5-Methyl-2-oxy-diphenyl-essigsäure-lacton (V).

0.2160 g Sbst.: 0.95 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2160 g Sbst.: 1.00 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2160 g Sbst.: 0.90 ccm n_{10} -Thiosulfat

Mittelwert 0.95 ccm, entspricht 4.9 % Enol.

Phenyl- $[\beta$ -oxy- α -naphthyl]-essigsäure-lacton⁴⁾ (VII).0.0975 g Sbst.: 0.3 ccm n_{10} -Thiosulfat0.0975 g Sbst.: 0.4 ccm n_{10} -Thiosulfat0.0975 g Sbst.: 0.4 ccm n_{10} -Thiosulfat

Mittelwert 0.33 ccm, entspricht 4.4 % Enol.

p-Anisyl-[5-methyl-2-oxy-phenyl]-essigsäure-lacton (VIII).0.2011 g Sbst.: 0.25 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2011 g Sbst.: 0.25 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2011 g Sbst.: 0.25 ccm n_{10} -Thiosulfat

Mittelwert 0.25 ccm, entspricht 1.58 % Enol.

o-Anisyl-[5-methyl-2-oxy-phenyl]-essigsäure-lacton (IX).0.2117 g Sbst.: 0.25 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2117 g Sbst.: 0.20 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2117 g Sbst.: 0.30 ccm n_{10} -Thiosulfat

Mittelwert 0.25 ccm, entspricht 1.5 % Enol.

124. A. Hantzsch: Über die Natur der Halogenwasserstoffe.

(Eingegangen am 2. Februar 1925.)

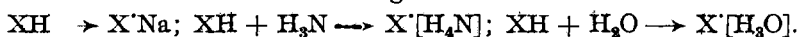
Nach meinen Untersuchungen über die Natur der nicht ionisierten Säuren¹⁾ sind gewisse, in wäßriger Lösung sehr starke Sauerstoffsäuren im homogenen bzw. nicht dissoziierten Zustand Pseudosäuren, d. i. homöopolare Stoffe, und zwar esterähnliche und auch esterähnlich absorbierende Hydroxylverbindungen ohne ionogene Bindung, vor allem die Salpeter-

⁴⁾ Die Bestimmungen wurden wegen der schweren Löslichkeit dieses Lactons bei Zimmertemperatur ausgeführt.

¹⁾ Z. El. Ch. 29, 221 [1923] und 30, 601 [1924]. Von den ebenda gegen meine Theorie der Säuren gerichteten Abhandlungen v. Halbins, Z. El. Ch. 29, 444 [1923] und 30, 601 [1924], ist nunmehr auch dessen Haupteinwand gegen meine Annahme der Koexistenz von noch unveränderten Pseudosäuren neben noch nicht ionisierten echten Säuren in wäßriger Lösung erledigt worden, und zwar durch Erklärung der Tatsache, daß sich die Absorptionskurven der konzentrierten wäßrigen Salpetersäure-Lösungen nicht aus der Kurve der esterähnlichen „homogenen“ Salpetersäure und der mit den Lösungen der Alkalinitrate identischen echten Säure (d. i. des Hydroxoniumnitrats) zusammensetzen lassen. Die sog. homogene Salpetersäure enthält nämlich außer der nicht leitenden Pseudosäure noch in geringer Konzentration als salzartigen amphoteren Elektrolyten das schwächer absorbierende „Nitronium-Nitrat“, wohl von der Formel $\text{NO}_3[(\text{HO})_2\text{NO}]$. Nur in ätherischer Lösung ist ausschließlich die homogene Pseudosäure vorhanden. Aus deren Kurve und der der Alkalinitrat-Lösungen ergeben sich mit großer Genauigkeit die Kurven der wäßrigen Säure von allen Konzentrationen. Außerdem ist auch die Existenz von anderen „Nitroniumsalzen“ bereits nachgewiesen worden.

säure $O_2N.OH$. Diese Pseudosäuren werden erst in wäßriger Lösung mehr oder minder leicht und vollständig zu „echten“ Säuren, die früher von K. Schaefer und mir einfach nach A. Werner¹ als Komplexe mit ionogenem Wasserstoff, z. B. als $[NO_3]H$ aufgefaßt wurden. Tatsächlich sind sie jedoch, wie ich später zeigte, durch additive Salzbildung mit Wasser entstandene heteropolare Hydroxoniumsalze, z. B. $[NO_3][HOH_2]$, und deshalb optisch mit den Lösungen ihrer Ammoniumsalze identisch; was auch dadurch nachgewiesen ist, daß nach M. Volmer^{1a)} das Monohydrat der Perchlorsäure als Hydroxoniumperchlorat $ClO_4[HOH_2]$ praktisch dasselbe Kristallgitter besitzt wie das Ammoniumperchlorat $ClO_4[HNH_3]$. Danach wird die Stärke oder der Aciditätsgrad der Säuren nicht nach der klassischen Dissoziationstheorie durch die Konzentration ihrer sog. H^+ -Ionen ermittelt, sondern, auch weil die starken Säuren um so stärker reagieren, je konzentrierter (also je ärmer an H -Ionen) sie sind, rein chemisch in Anlehnung an J. Berzelius, durch die Intensität ihrer Tendenz zur Salzbildung bestimmt. So ist diese Salzbildung in wäßriger Lösung der primäre, auch (bei genügender Lichtabsorption) von optischen Effekten begleitete Vorgang, dagegen die Ionisation (dieser Hydroxoniumsalze) der sekundäre, optisch indifferente Vorgang; und das sog. H -Ion ist danach nichts anderes als ein wahrscheinlich stark hydratisiertes Hydroxonium-Ion. So sind auch, im direkten Gegensatz zu der allgemein angenommenen Lehre der Dissoziationstheorie, nicht die H -Ionen die Träger der ausschließlichen Acidität der Säuren, sondern im Gegenteil die nicht ionisierten Säuren, die auch bei sog. katalytischen Reaktionen sehr viel stärker wirken, da durch die Hydratisierung der Säuren zu Hydroxoniumsalzen, wie bei der gewöhnlichen Salzbildung, chemische Energie verloren geht.

Die Halogenwasserstoffe sind, wie daselbst bereits kurz erwähnt, die einfachsten Pseudosäuren; denn sie verändern sich bei der Salzbildung chemisch und optisch in einfachster Weise nur durch Übergang eines Binde-Elektrons von den Metall-Ionen oder den Ammonium- und Hydroxonium-Kationen an die Halogenatome:



Diese in oben zitierter Arbeit in knappste Form gefaßten Sätze werden in vorliegender Arbeit experimentell begründet, aber auch durch z. T. unerwartete neue Versuchsergebnisse wesentlich erweitert; sie gliedert sich in folgende Teile:

1. Das physikalische Verhalten, besonders die Siedepunktregelmäßigkeiten der Halogenwasserstoffe und Alkylhaloide. 2. Das optische Verhalten dieser beiden Reihen und des Rhodanwasserstoffs sowie der Alkalisalze. 3. Die Wirkungen von ClH , BrH und JH in konzentrierten wäßrigen Lösungen und in nicht ionisierenden Medien a) auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers, b) gegenüber Indicatoren, c) auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Diazo-essigesters. 4. Echte und Pseudo-Oxoniumhaloidsalze und deren chemische Bedeutung. 5. Die Stärke (Acidität) der Halogenwasserstoffe.

I. Das physikalische Verhalten der Halogenwasserstoffe.

Daß Halogenwasserstoffe und Alkalimetallhalogenide trotz ihrer nach der alten Valenzlehre gleichartigen Strukturformeln HX und MeX hin-

^{1a)} A. 440, 200 [1924].

sichtlich des Baues ihrer Krystallgitter wesentlich verschieden sind, ist bekanntlich neuerdings durch verschiedene physikalische Methoden indirekt nachgewiesen worden²⁾. Danach bildet z. B. fester HCl sogenannte Molekülgitter mit größeren inter- als intra-molekularen Abständen, während das Ionengitter des NaCl aus Na⁺- und Cl⁻-Ionen mit gleichen Abständen aufgebaut ist. Die Halogenwasserstoffe zeigen auch nach Reis³⁾ mit den homöopolaren Verbindungen eine gewisse Verwandtschaft, auf Grund deren sie von Hückel⁴⁾ strukturell als Übergangsglieder zwischen homöopolaren und heteropolaren Verbindungen angesehen werden. In Übereinstimmung hiermit kann auch nach Wasastjerna⁵⁾ die Molekularrefraktion von HCl nicht aus den Atomrefraktionen von H⁺- und Cl⁻-Ion, wohl aber aus den Atomrefraktionen von $\frac{1}{2}$ H₂ und $\frac{1}{2}$ Cl₂ berechnet werden. Und endlich ist nach einer der letzten Arbeiten von Born und Heisenberg⁶⁾ auch vom Standpunkt der Elektronenlehre und der Deformationstheorie HCl wegen der starken Deformation der Elektronenschale seines Chloratoms völlig anders konstituiert als NaCl.

In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt werden, daß die Halogenwasserstoffe HCl, HBr und HJ an sich homöopolare Stoffe oder Pseudosäuren sind, die sich aber chemisch durch eine außerordentlich große Tendenz zur Bildung heteropolarer echter Salze charakterisieren.

Zunächst ergibt der rationelle Vergleich ihrer Siedepunkte mit denen der Alkylhaloide und sodann auch der optische Vergleich von HBr und HJ mit den zugehörigen Alkylhaloiden einerseits und den Alkalihaloiden andererseits, daß diese drei Halogenwasserstoffe die ersten anorganischen Anfangsglieder der Alkylhaloide C_nH_{2n+1} (Cl, Br, J) sind, die aus ihnen für den Wert n = 0 hervorgehen, daß also die Halogenwasserstoffe H (Cl, Br, J) mit den Alkylhaloiden eine homologe Reihe bilden. Diese Homologie zeigt sich, wie Hr. Dr. W. Becker auf meine Anregung hin aufgefunden hat, in so einfachen Siedepunkt-Regelmäßigkeiten innerhalb der drei Reihen (Cl, Br, J) (H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇...), wie sie bei keiner anderen homologen Reihe besteht. Denn die bekannten Siedepunkt-Veränderungen in homologen Reihen versagen gegenüber der sonst gut stimmenden Formel von Young $\Delta = 144.86 / T^{0.0148/T}$ vollkommen, wenn man von den einfachsten organischen Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom zu den anorganischen Wasserstoffverbindungen, also z. B. von CH₃Cl zu HCl übergeht.

Bei den obigen drei Reihen der Chloride, Bromide und Jodide wurde zuerst bemerkt, daß die absoluten Siedepunkte der anorganischen Anfangsglieder HCl, HBr und HJ rund $\frac{3}{4}$ derjenigen der zugehörigen Methyl-derivate CH₃Cl, CH₃Br und CH₃J betragen, gemäß der Formel

$$K_p(\text{HX}) = \frac{3}{4} K_p(\text{CH}_3\text{X}),$$

wobei also X Cl, Br, J ist, aber auch SH sein kann.

²⁾ Franz Simon und Cl. v. Simon, Ztschr. f. Physik **21**, 168 [1923]; Born und Bormann, Ztschr. f. Physik **1**, 250 [1920] und **53**, 1715 [1920].

³⁾ Reis, Ztschr. f. Physik **1**, 299 [1920], **2**, 57 [1920]; Z. El. Ch. **26**, 408 [1920]; v. Hevesy, C. **1924**, III 427.

⁴⁾ Z. El. Ch. **27**, 306 [1921]. ⁵⁾ Ph. Ch. **101**, 209 [1922].

⁶⁾ Ztschr. f. Physik **23**, 388 [1924].

Tabelle I.

	Sdp. beob.	Sdp. ber.	Differenz
HCl	189.9	189.0	-0.9
HBr	204.9	207.9	+ 3.0
HJ	236.3	236.6	+ 0.3
HSH	211.4	209.4	-2.0

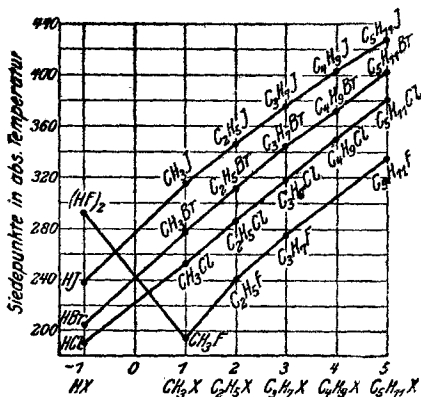
Nach dieser Regel würde sich der Siedepunkt des monomolaren Fluorwasserstoffs zu 146.4° berechnen⁷⁾. Auf Grund dieses Nachweises konnte in Weiterführung obiger Regel auch eine einfache Beziehung zwischen den Siedepunkten der homologen Reihen $C_nH_{2n+1}X$ von $X = 0$ bis zu $X = n$ (in Praxi wenigstens bis zu $n = 6$) aufgefunden werden. Dividiert man die absoluten Siedepunkte von HCl, HBr und HJ durch 6, die der Methyl-ester durch 8, der Äthylester durch 9, der Propylester durch 10 usw., so sind die Quotienten innerhalb dieser drei Reihen fast konstant. Dies sei hier der Raumerparnis wegen nur für die Reihe der Chloride angeführt.

Tabelle II.

	Absol. Sdp.	Quotient
H. Cl	189.9:6	31.7
CH ₃ .Cl	252.0:8	31.5
C ₂ H ₅ .Cl	285.5:9	31.7
C ₃ H ₇ .Cl	318.3:10	31.8
C ₄ H ₉ .Cl	350.3:11	31.8
C ₆ H ₁₁ .Cl	379.6:12	31.6
C ₈ H ₁₃ .Cl	407.0:13	31.3

Für die Reihe der Bromide beträgt der analog gebildete Quotient rund 34, liegt also etwas höher und schwankt zwischen 34.6 und 33.5; für die Reihe der Jodide steigt der Quotient auf rund 38 und schwankt zwischen 39.7 und 35.8, also noch etwas stärker.

Tafel I.



Am deutlichsten werden diese Regelmäßigkeiten auf Tafel I graphisch veranschaulicht.

Trägt man im Diagramm dieser Tafel als Abszissen die Zahlen $n = 1, 2, 3, 4$ usw. auf, entsprechend dem n der homologen Reihen $C_nH_{2n+1}X$, und als Ordinaten die absolute Siedepunkte ihrer Einzelglieder, so stellt die Verbindungslinie der Siedepunkte einer Reihe fast eine Gerade dar, die nur bei den höheren Gliedern in eine schwach gekrümmte Kurve übergeht. Dies folgt aus der Regel von Young.

Aber auch die Siedepunkte der anorganischen Anfangsglieder liegen auf derselben Geraden, nur nicht auf der Ordinate $n = 0$, wie man erwarten sollte, sondern auf der Ordinate $n = -1$. Oder etwas anders ausgedrückt: Beim Übergang der anorganischen

⁷⁾ Dieser Wert stimmt lediglich mit dem von Vernon, Chem. N. 64, 54 [1891], extrapolierten von 153° überein, aber nur durch Zufall. Denn er wurde aus den Siedepunkten 173° von HCl, 200° von HBr und 248° von HJ abgeleitet, die von den wahren, oben angegebenen, beträchtlich abweichen.

Wasserstoffverbindung in die zugehörige einfachste organische Kohlenstoffverbindung steigt der Siedepunkt durch den bloßen Eintritt des Kohlenstoffs fast genau um den doppelten Betrag, wie durch den Zuwachs der Moleküle um eine Gruppe CH_2 . Diese Eigentümlichkeit kann danach empirisch als ein nahezu konstantes „Inkrement des Kohlenstoffs“ bezeichnet werden und dürfte wohl darauf beruhen, daß beim Übergang von XH in H_3CX das Kohlenstoffatom zum Zentralatom eines nunmehr tetraedrisch konfigurierten dreidimensionalen Moleküls wird, während die anorganischen Anfangsglieder als nur zweiatomige Moleküle natürlich einfacher gebaut sind.

Der analoge Vergleich der homologen Reihen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{SH}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{NH}_2$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{PH}_2$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{AsH}_2$ mit den zugehörigen anorganischen Anfangsgliedern H_2S , H_3N , H_3P und H_3As ergab für die Schwefel- und Phosphor-Reihe ähnlich gut stimmende Siedepunkt-Regelmäßigkeiten.

Tabelle III.

Schwefelwasserstoff und Mercaptane.

	Absol. Sdp.	Quotient
H_2S	211.4:6	35.2
$\text{CH}_3\cdot\text{SH}$	279:8	34.9
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$	310:9	34.4
$\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{SH}$	341:10	34.1

Phosphorwasserstoff und Phosphine.

	Absol. Sdp.	Quotient
H_3P	187:6	31.2
$\text{CH}_3\cdot\text{PH}_2$	260:8	32.5
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{PH}_2$	298:9	33.1
$\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{PH}_2$	327:10	32.7

Weniger gut ist dagegen die Übereinstimmung in der Stickstoff- und Arsen-Reihe, da NH_3 bei 239.5° und AsH_3 bei 218.0° sieden, also gegenüber den berechneten Siedepunkten (für $\text{NH}_3 = 194.5^\circ$ und $\text{AsH}_3 = 199.2^\circ$) merklich zu hoch. Diese Anomalie spricht dafür, daß diese beiden Stoffe etwas assoziiert sind, was für NH_3 auch nach P. Waldens Berechnung⁸⁾ anzunehmen ist. Nach Walden sollen allerdings auch die Halogenwasserstoffe assoziiert sein, was jedoch mit ihren Siedepunkten nicht im Einklang steht.

Wie stark durch dimolare Assoziation der Siedepunkt heraufgedrückt wird, zeigt sich am deutlichsten am Fluorwasserstoff auf Tafel I; der für HF extrapolierte Siedepunkt liegt bei 149.2°, der für H_2F_2 beobachtete bei 292.5°, also fast noch einmal so hoch⁹⁾. Ob die sonstigen geringen Siede-

⁸⁾ Ph. Ch. 65, 196 [1909] und 66, 385 [1909].

⁹⁾ Für solche Verbindungen von der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{X}$, in denen das X ein kohlenstoffhaltiges Radikal ist, gilt obige Regel der konstanten Quotienten merklicher Weise nicht; so z. B. liegen die aus den Thioäthern $\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$ usw. extrapolierten Siedepunkte der monomolaren Thioalkohole $\text{CH}_3\cdot\text{SH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$ usw. um 19.5° bzw. 21.6° tiefer als die beobachteten. Macht man aber die Annahme, daß dieselben Differenzen auch beim Berechnen der Siedepunkte der monomolaren Alkohole aus denen der Äther auftreten würden und bringt man diese Differenzen mit in Ansatz, so würden sich als Siedepunkte der nicht assoziierten Alkohole ergeben: für $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ Sdp. 287.6°, für $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ Sdp. 258.9° und für $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{OH}$ Sdp. 223.3° und aus diesen Werten wiederum schließlich der absolute Siedepunkt des monomolaren Wassers zu 171° — ein Wert, der mit dem von Vernon (loc. cit.) zu 173° extrapolierten recht gut übereinstimmt.

punktsanomalien der Alkylfluoride, namentlich des Methylfluorids, durch geringe Assoziation oder Verunreinigungen erklärt werden können, muß dahingestellt bleiben.

Um sich auf ClH , BrH und JH zu beschränken, so erweisen sich hiermit also diese drei normalen Halogenwasserstoffe nach ihren Siedepunkten als nicht oder wenig assoziierte Stoffe, wie ihre Alkylderivate; alle diese Verbindungen entsprechen also dem einfachsten chemischen Typus der monomolaren, homöopolaren Stoffe, deren Konstitution durch die üblichen Strukturformeln befriedigend ausgedrückt wird.

II. Die optische Untersuchung der drei Reihen HX , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{X}$ und MeX ,

d. i. die Bestimmung und der Vergleich der Absorptionsspektren der homogenen Halogenwasserstoffe mit ihren Estern einerseits und mit ihren Alkalisalzen in wäßriger Lösung andererseits, führt eindeutig zu derselben Auffassung.

Hierbei ist davon auszugehen, daß nach meinen Untersuchungen drei bzw. vier einfache physikochemische oder chemische Veränderungen als optisch fast indifferente Vorgänge im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet bezeichnet werden können. Erstens die Ionisation, wonach der nicht ionisierte Anteil eines gelösten Elektrolyten optisch mit seinen Ionen identisch ist. Zweitens die normale Salzbildung starker Säuren in wäßriger Lösung, wonach z. B. Salpetersäure in verdünnt-wäßriger Lösung optisch fast identisch ist mit ihren Alkali-, Ammonium- und Erdalkali-Salzen. Drittens der Ersatz eines Hydroxylwasserstoffs durch ein Alkoholradikal, also die Ätherbildung, wonach z. B. Äthyläther nicht merklich stärker als Äthylalkohol, und Anisol nur sehr wenig anders als Phenol absorbiert; und viertens die Esterbildung unter gewissen Bedingungen, wonach z. B. Äthylnitrat äußerst ähnlich absorbiert wie homogene Salpetersäure. Scheinbare Ausnahmen hiervon sind chemisch durch Änderung der Konstitution oder durch Solvatation zu erklären. Das gilt vor allem für die einfachsten Derivate von Sauerstoffsäuren; denn deren Alkalisalze und deren Ester sind, soweit sie sich nicht wegen ihrer Durchlässigkeit der optischen Analyse entziehen, stets von wesentlich verschiedener Absorption. Die Säuren selbst sind in wäßriger Lösung im allgemeinen optische Verbindungsglieder zwischen beiden Derivaten; in extremen Fällen sind sie optisch fast identisch mit ihren Salzen, wie z. B. die Trichlor-essigsäure, und in den entgegengestzten extremen Fällen optisch fast identisch mit ihren Estern, wie z. B. die Essigsäure in alkohol. Lösung. Wie ich aber in meiner zweiten Abhandlung über die Natur der nicht ionisierten Säuren¹⁰⁾ ausgeführt habe, sind monomolare freie echte Säuren bisher überhaupt nicht bestimmt als solche nachgewiesen, da gerade die stärksten Sauerstoffsäuren im homogenen Zustande assoziiert sind und wahrscheinlich nicht nur in wäßrigen, sondern in allen Lösungen nicht freien ionogenen Wasserstoff, sondern additive Verbindungen desselben mit dem Lösungsmittel, und zwar komplexe Kationen, enthalten, die formell dem Typus der echten Salze, gemäß der allgemeinen Formel $[\text{XO}_n](\text{H} \cdot (\text{Lm})_x)$ (worum Lm = Lösungsmittel) entsprechen, obgleich sie chemisch, wegen ihrer rückläufigen Zerfallstendenz in ihre Komponenten, fast wie freie Säuren reagieren. Ebenso sind aber im Verlaufe meiner Untersuchungen immer mehr homogene Säuren

¹⁰⁾ Z. El. Ch. 29, 221 [1923].

durch die optische Analyse als (assoziierte) Pseudosäuren erwiesen worden, also als Hydroxylverbindungen, deren Wasserstoff gleich dem Alkoholradikal in den Estern, nur an ein einziges Sauerstoffatom fixiert ist — entsprechend den üblichen Strukturformeln $O:X.OH$ und $O:X.OC_nH_{2n+1}$.

Analoges hat die optische Analyse der Halogenwasserstoffe und ihrer Derivate ergeben. Nur die Reihe der Fluoride scheidet hierbei nicht nur wegen experimenteller Schwierigkeiten, sondern vor allem deshalb aus, weil alle Fluoride noch schwächer absorbieren als die entsprechenden Chloride; und auch diese entzogen sich der genaueren Messung ihrer Lichtabsorption, weil letztere nur in dem für die gewöhnlichen Spektrographen nicht mehr der exakten Messung zugänglichen Gebiete des äußersten Ultravioletts liegt. Daß aber auch bei ihnen der sogleich zu behandelnde optische Unterschied zwischen den Alkalisalzen in wäßriger Lösung und den Alkylhaloiden besteht, konnte wenigstens qualitativ dadurch nachgewiesen werden, daß reinstes Äthylchlorid im äußersten Ultraviolett merklich absorbiert, während eine gesättigte Kochsalzlösung von gleicher Chlor-Konzentration vollkommen durchlässig ist. Wohl aber absorbiert die Reihe der Bromide im Ultraviolett noch gerade hinreichend, und für die Jodverbindungen ist es bekanntlich bereits festgestellt, daß die Alkyljodide relativ stark und die Lösungen der Alkali- und Ammoniumjodide sehr viel schwächer absorbieren. Deshalb wurde auch mit dem genauen optischen Vergleich dieser Reihe begonnen, weil sich hier die Hauptfrage einfach darauf konzentriert, ob homogener Jodwasserstoff optisch den Alkyljodiden oder den Alkalijodiden ähnlich, ob er also chemisch das Analogon der Ester oder das der Salze ist.

Völlig reiner Jodwasserstoff ist nach Bodenstein¹¹⁾ allerdings nur schwierig und nicht, wie üblich, durch Zersetzung von Phosphortrijodid durch Wasser zu erhalten, da das so dargestellte Gas, wie ich bestätigen konnte, bei der Oxydation mit Salpetersäure stets eine geringe Menge von Phosphorsäure ergibt, also zweifellos etwas PH_3 bzw. PH_4J enthält. Indes war diese geringe Verunreinigung bei der optischen Untersuchung zu vernachlässigen, weil ein durch Überleiten über Phosphoniumjodid mit dieser Verunreinigung gesättigter Jodwasserstoff nicht anders absorbierte als das ursprüngliche Gas. Letzteres wurde daher nach L. Meyer¹²⁾ dargestellt und in einem durch Glas-Verbindungen oder durch mit Kollodium überzogenem Kautschuk zusammengestellten Apparat erst über Phosphorpentoxyd und dann etwa 20 Min. durch das zur optischen Messung dienende Baly-Rohr geleitet, aus dem alsdann die Luft vollkommen verdrängt worden war. Bei der unmittelbar darauf vorgenommenen optischen Untersuchung blieb das Gas während der kurzen Dauer der Belichtungszeit farblos und optisch unverändert, wurde also unter diesen Bedingungen durch ultraviolettes Licht nicht merklich zersetzt. Zwei Versuche mit zwei nacheinander gefüllten Baly-Rohren und zwei weitere Versuche mit dem über Phosphoniumjodid geleiteten Gas ergaben die gleiche, auf Tafel II wiedergegebene Absorptionskurve. Die für möglichst fehlerfreie Vergleichsmessungen mit HJ dienenden Präparate von CH_3J , C_2H_5J und KJ wurden sorgfältig gereinigt wie folgt: Methyljodid wurde aus Kaliumjodid und Dimethylsulfat frisch bereitet und über $CaCl_2$ und Kupferpulver destilliert; ebenso wurde ein Handelspräparat von Jodäthyl gereinigt. Käufliches, gut krystallisiertes

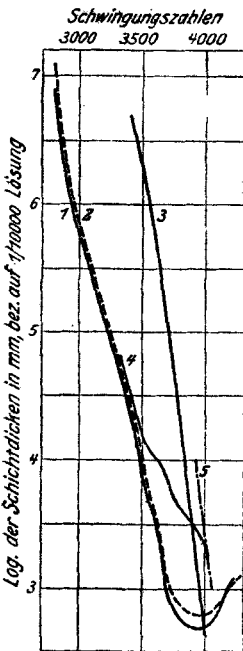
¹¹⁾ Ph. Ch. 13, 60 [1894]

¹²⁾ B. 20, 3381 [1877]

Jodkalium enthielt zufolge der optischen Analyse der konz. Lösung merkwürdigerweise Spuren einer selektiv absorbierenden Verunreinigung. Es wurde von dieser durch Fällen der konzentrierten wäßrigen Lösung mit Alkohol befreit und war alsdann optisch unveränderlich.

Wäßrige Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° ist dagegen trotz ihrer Farblosigkeit optisch äußerst empfindlich; frisch bereitete Lösungen oxydierten sich selbst bei möglichstem Ausschluß von Luftsauerstoff zwar nicht sichtbar, weil sie dem Auge noch nicht gelblich erschienen, zeigten aber regelmäßige Spuren der durch Oxydation gebildeten, sehr stark absorbierenden Trijodwasserstoffsäure optisch dadurch an, daß diese konz. Lösungen, auf gleiche Schichtdicken bezogen, stets merklich stärker absorbierten als die verd. Lösungen und ihre Absorption mit der Zeit noch verstärkten. Daß dieses Phänomen wirklich von HJ_3 bzw. freigewordenem Jod herrührte, wurde dadurch bestätigt, daß eine verdünnere Lösung, die durch Spuren von Jod gerade noch erkennbar gelbstichig angefärbt worden war, dieselbe stark ins sichtbare Spektralgebiet übergreifende Absorption noch viel intensiver zeigte. Noch empfindlicher gegen Sauerstoff waren alkoholische und ätherische Lösungen des Gases, die stets anomal stark absorbierten und sich überdies bekanntlich auch durch Bildung von Jodäthyl rasch verändern. So waren nur verdünnere wäßrige Jodwasserstoff-Lösungen der optischen Analyse zugänglich.

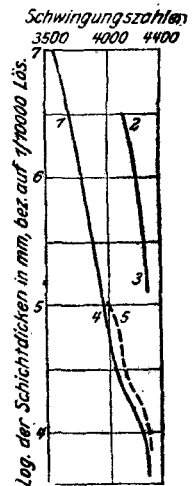
Tafel II.



1. C_2H_5J
2. CH_3J } beide in C_2H_6O
3. KJ in H_2O
4. HJ -Gas
5. KJ in C_2H_6O

Lösungen von Jodkalium und Ammoniumjodid. Allerdings sind die Alkyljodide noch durch eine schwache Selektiv-Absorption ausgezeichnet. Im übrigen ist aber die optische Analogie zwischen der Pseudo-Salpetersäure $O_2N.OH$ und ihren Estern $O_2N.OC_nH_{2n+1}$ einerseits und dem Jodwasserstoff JH und seinen Estern $J.C_nH_{2n+1}$ andererseits vollkommen. Die anorganischen Muttersubstanzen beider Reihen absorbieren etwas schwächer als ihre Alkylderivate, deren Absorption wieder mit steigenden Molekulargewichten, aber nur gerade noch merklich, zunimmt. Ferner sind die wäßrigen Lösungen beider Säuren bei genügender Verdünnung von den wasserfreien Stoffen optisch sehr stark verschieden. Jodwasserstoff ist also

Tafel III.



1. C_2H_5Br homogen
2. KBr in H_2O
3. KBr u. HBr in H_2O
4. C_2H_5Br in C_2H_5OH
5. HBr -Gas

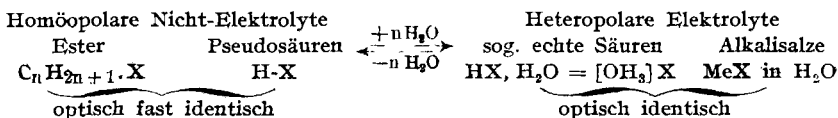
Wie Tafel II zeigt, absorbiert Jodwasserstoffgas sehr ähnlich wie die Jodalkyle und viel stärker als die verdünnte wäßrige Lösung; letztere ist dagegen optisch identisch mit mäßig verdünnten

optisch das anorganische Anfangsglied der Alkyljodide und somit auch konstitutiv verschieden von den Alkalijodiden. Beide Säuren werden aber in wäßriger Lösung mit den Lösungen ihrer Alkalisalze optisch identisch.

Ganz entsprechende Resultate ergibt der optische Vergleich der Bromide nach Tafel III. Bromwasserstoffgas, aus Brom und Anthracen bereitet und durch Überleiten über Anthracen von mitgerissenem Bromdampf befreit, absorbiert nur etwas schwächer als Äthylbromid homogen und in alkohol. Lösung, ist letzterem aber insofern noch etwas ähnlicher, als HJ dem C_2H_5J , als die Alkylbromide nicht mehr, wie die Alkyljodide, schwach selektiv, sondern nur noch, wie die Wasserstoffhaloide, kontinuierlich absorbieren. Auch hier ist die Absorption der Salzlösungen weit schwächer; Bromwasserstoff gehört also gleichfalls der Reihe der Alkylderivate und nicht der Salze an.

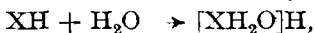
Reine, frisch bei Luftabschluß destillierte und eventuell durch Kupferpulver von Spuren freien Broms befreite wäßrige Lösungen von HBr absorbieren dagegen, ebenso wie die von HJ und wie verd. Lösungen von HNO_3 , ebenso wie die zugehörigen Alkalisalze in wäßriger Lösung; sie enthalten also Hydroxoniumbromid $Br[H_3O]$; die Alkali-, Ammonium- und Hydroxonium-Bromide und -Jodide sind also in wäßriger Lösung von den homogenen Verbindungen HBr und HJ sowie von den Estern $C_nH_{2n+1} \cdot Br$ und $C_nH_{2n+1} \cdot J$ durch eine viel schwächere Absorption scharf unterschieden. Daß dasselbe auch für die Reihe der Chloride gilt, ließ sich wegen deren äußerst schwachen Ultraviolett-Absorption mit meinen Spektrographen nur qualitativ nachweisen, und zwar dadurch, daß Äthylenchlorid als der für diese Versuche geeignetste Ester nach Reinigung bis zur optischen Konstanz noch eine deutliche, etwa bei $1/\lambda = 4300$ beginnende Absorption zeigte, während gleich konzentrierte Kochsalzlösungen völlig durchlässig waren.

Hiernach gilt also für die Halogenwasserstoffe HCl, HBr und HJ daselbe wie für die Salpetersäure: sie sind Pseudosäuren. Ihre Beziehungen zu ihren Estern und Salzen sowie zum Wasser lassen sich schematisch folgendermaßen wiedergeben:



Die Halogenwasserstoffe werden also erst in wäßriger Lösung zu echten Säuren, tatsächlich aber durch Addition des Wassers an ihr Wasserstoffatom zu Hydroxoniumsalzen.

Hierdurch wird die Auffassung Alfred Werners über die Halogenwasserstoffe modifiziert. Sein Scharfblick hat ihn allerdings schon vor Jahren zu der durchaus richtigen Ansicht geführt, daß die Halogenwasserstoffe erst durch Wasser zu Säuren werden; allein er hat ihnen durch ihre Bezeichnung als „Aquo-Säuren“ eine Sonderstellung zu den Sauerstoffsäuren wie der Salpetersäure zugewiesen, die, worauf soeben hingewiesen wurde, tatsächlich nicht besteht; denn die Formulierung dieser Aquosäuren



wonach also durch Anlagerung des Wassers an das Halogen primär komplexe Halogen-Aquo-Ionen erzeugt werden würden, ist durch die Auffassung zu ersetzen, daß sich das Wasser primär an den Wasserstoff anlagert und

das komplexe Kation Hydroxonium bildet, -- wozu aber schon hier bemerkt werde, daß es nicht nur möglich, sondern nach später folgenden Entwicklungen sogar wahrscheinlich ist, daß sich sekundär auch die Halogenatome vor der Bildung von Halogen-Ionen zuerst noch hydratisieren. Daß aber der primäre Vorgang im Sinne der Gleichung $\text{XH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{X}[\text{H}_3\text{O}]$ erfolgt, wird auch bewiesen durch das

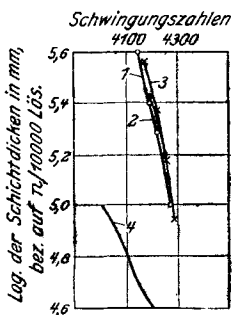
Optische Verhalten der Halogenwasserstoffe in Alkohol und Äther.

Hierdurch sollte die wichtige Frage entschieden werden, ob die Halogenwasserstoffe in diesen Lösungsmitteln, gleich der Salpetersäure, wie ihre Ester absorbieren, also darin als Alkoholate oder Ätherate der Pseudosäuren $\text{XH} \cdot (\text{HOC}_2\text{H}_5)$ und $\text{XH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gelöst sind, oder ob sie in diesen Lösungen wie ihre Salze absorbieren, also darin als alkylierte Hydroxoniumsalze $\text{X}[\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5]$ und $\text{X}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ gelöst sind.

Diese Frage konnte allerdings beim Jodwasserstoff noch nicht beantwortet werden, weil dessen alkoholische und ätherische Lösungen nicht nur äußerst leicht durch Spuren von Luft oxydiert werden, sondern vor allem deshalb nicht, weil in ihnen bekanntlich sehr rasch durch Esterifikation Jodäthyl gebildet wird. Aber auch Bromwasserstoff wird in diesen Lösungen durch Luftzutritt rasch zu Tribromwasserstoff HBr_3 oxydiert,

der so stark absorbiert, daß selbst fast noch farblos erscheinende Lösungen optisch ganz anomal erscheinen. So konnte zunächst nur konstatiert werden, daß die Absorption dieser Lösungen um so mehr abnimmt, je mehr sie vor Oxydation und auch vor längerer Belichtung geschützt werden. Doch gelang es wenigstens nachzuweisen, daß HBr in Äther in geringen Schichtdicken fast so schwach absorbiert als in wäßriger Lösung, während die Absorption in größeren Schichtdicken immer noch stärker war. Ganz exakte Resultate konnten schließlich nur mit Hilfe eines von Hrn. Dr. A. Weißberger konstruierten, nur aus Glas (Glasschliffen und Glashähnen) bestehenden Apparates gewonnen werden, von dessen näherer Beschreibung der Raumersparnis wegen abgesehen werde. In diesem wurde unter Ausschluß von Sonnenlicht und nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff der Bromwasserstoff vom mitgerissenen Brom durch längeres Überleiten über auf Glaswolle verteiltes Anthracen befreit und innerhalb des Apparates in absol. Alkohol bzw. Äther gelöst. Diese Lösungen wurden möglichst rasch in das auch mit Glasschliffen versehene Baly-Rohr übergedrückt, sofort photographiert und erst dann auf ihren Gehalt an HBr titriert. Die Aufnahmen wurden nach der von K. Schaefer ausgearbeiteten quantitativen Methode von Hrn. Dr. Willy Schmidt ausgeführt. Auch diese Lösungen vertrugen nur etwa 4 Belichtungen mit der Lichtquelle des Schäferschen Apparates, ohne ihre Absorption durch Bildung von Spuren von HBr_3 zu verstärken. Die erzielten Resultate sind wegen ihrer Wichtigkeit auf einer besonderen Tafel IV verzeichnet, woselbst auf der Abszisse aber ausnahmsweise die Linien für Zehntel Schwächung aufgetragen sind. Wie man sieht, absorbiert HBr in Alkohol und in Äther ebenso wie in Wasser; denn die sehr geringen Abweichungen überschreiten nicht die Fehlergrenzen der Methode.

Tafel IV.

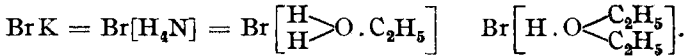


1. HBr in Wasser 1-normal
2. HBr „ Alkohol 0.65—
0.57-n
3. HBr „ Äther 1.68—
0.98-n
4. HBr -Gas

dann auf ihren Gehalt an HBr titriert. Die Aufnahmen wurden nach der von K. Schaefer ausgearbeiteten quantitativen Methode von Hrn. Dr. Willy Schmidt ausgeführt. Auch diese Lösungen vertrugen nur etwa 4 Belichtungen mit der Lichtquelle des Schäferschen Apparates, ohne ihre Absorption durch Bildung von Spuren von HBr_3 zu verstärken. Die erzielten Resultate sind wegen ihrer Wichtigkeit auf einer besonderen Tafel IV verzeichnet, woselbst auf der Abszisse aber ausnahmsweise die Linien für Zehntel Schwächung aufgetragen sind. Wie man sieht, absorbiert HBr in Alkohol und in Äther ebenso wie in Wasser; denn die sehr geringen Abweichungen überschreiten nicht die Fehlergrenzen der Methode.

Die alkohol. Lösungen enthalten daher Monoäthylxoniumbromid und die ätherischen Lösungen Dialkyloxoniumbromid. Hiernach sind also in

gelöstem Zustande optisch identisch die Lösungen der Alkalibromide und von HBr in H_2O , $C_2H_5.OH$ und $(C_2H_5)_2O$:



Daß die optische Identität aller oben untersuchten Lösungen von Bromwasserstoff und Alkalibromiden nur durch die Annahme gedeutet werden kann, daß sie sämtlich Lösungen von Salzen sind, wird auch indirekt durch das optisch verschiedene Verhalten zweier anderer „starker“ Säuren bestätigt.

Erstens durch das der Salpetersäure, die bekanntlich nach K. Schaefer in Alkohol und Äther nicht optisch identisch mit ihren Alkalisalzen ist, sondern esterähnlich absorbiert, also darin als esterähnliche Pseudosäure in Form ihres Alkoholats $O_2N.OH..O(H)(C_2H_5)$ und Ätherats $O_2N.OH..O(C_2H_5)_2$ gelöst wird.

Zweitens durch das dem Bromwasserstoff optisch entgegengesetzte Verhalten des Rhodanwasserstoffs. Denn so ähnlich dieser „zusammengesetzte“ Halogenwasserstoff bekanntlich in wäßriger Lösung und in seinen Salzen dem Bromwasserstoff und dessen Salzen ist, so verschieden ist er in nicht ionisierenden Lösungsmitteln; nämlich schon chemisch insofern, als er sich darin sehr leicht löst und sogar (ähnlich der Salpetersäure) durch

Äther aus wäßriger Lösung partiell ausgeschüttelt werden kann; vor allem aber optisch nach Tafel V dadurch, daß seine ätherische Lösung nicht wie die von HBr optisch identisch mit seiner wäßrigen Lösung und der seiner Salze ist, sondern, wieder ähnlich der Salpetersäure in Äther, darin umgekehrt viel stärker absorbiert als die wäßrigen Lösungen. Dies bedeutet natürlich, daß Rhodanwasserstoff in Äther nicht als Diäthyl-oxoniumrhodanid (als echtes Salz), sondern als Ätherat der Pseudosäure „Cyanschwefelwasserstoff“ $N:C-SH..O(C_2H_5)_2$ gelöst ist, das man als Pseudosalz bezeichnen könnte. Oder in weiterer Ausführung: da sogar die homogenen Halogenwasserstoffe Pseudosäuren sind, wird auch der homogene Rhodanwasserstoff die Pseudosäure $NC.SH$ sein. Dieselbe wird also zwar durch Wasser in das Oxoniumsalz der echten Säure $[N:C-S][HOH_2]$ verwandelt, behält aber in Äther ihre Konstitution als Pseudosäure bei, zeigt also, im scharfen Unterschied zum Bromwasserstoff, eine viel geringere Tendenz zur Um-

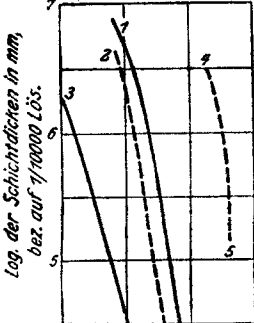
lagerung in die echte Säure oder eine viel geringere Tendenz zur Salzbildung; weshalb der Rhodanwasserstoff, wie die Salpetersäure, mit Äther nur das Ätherat der Pseudosäure bildet, während der Bromwasserstoff, wie auch noch chemisch gezeigt werden wird, Diäthyl-oxoniumsalz bildet.

Das Gegenstück zu dem Befunde, daß gewisse starke Säuren von Wasser, Alkohol und Äther zufolge der optischen Analyse als Hydroxoniumsalze gelöst sind, ist von mir übrigens schon seit Jahren erbracht worden; denn auch umgekehrt werden Wasser, Alkohol, Äther und verwandte Sauerstoffverbindungen in absol. Schwefelsäure zufolge meiner Molekulargewichts-

Tafel V.

Schwingungszahlen

3000 3500 4000 4500

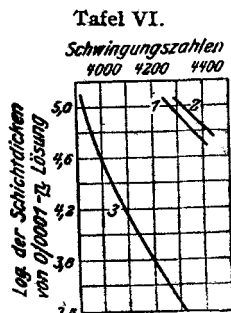


1. KSCN u. HSCN in H_2O
2. KJ in H_2O
3. HSCN in $C_4H_{10}O$
4. KBr in H_2O
5. KBr in H_2O , HBr in H_2O
HBr in $C_4H_{10}O$

Bestimmungen und Leitfähigkeits-Bestimmungen als Oxoniumsulfate gelöst und sind darin ebenso weitgehend ionisiert wie Ammonium- oder Kaliumsulfat¹³⁾. Übrigens leitet auch nach B. D. Steele¹⁴⁾ eine Lösung von Äther in flüssigem Bromwasserstoff sehr gut, und die Überföhrungszahlen weisen darauf hin, daß der Äther einen Teil des Kations bildet, also als $\text{Br}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ gelöst ist. Daß die eben erwähnten Oxyde als Basenanhydride von Schwefelsäure zu Oxoniumsulfaten gelöst werden, ließ sich aber jetzt auch optisch bestätigen, und zwar dadurch, daß der im Unterschied zum Äther sehr stark absorbierende Thioäther in seiner Lösung in Schwefelsäure (die nur, um eine leichte Bräunung zu vermeiden, etwas verdünnt werden mußte) optisch fast durchlässig geworden ist, wie Tafel VI zeigt. Denn dies kann nur so erklärt werden, daß er darin als Diäthylsulfoniumsulfat $\text{HSO}_4[\text{H} \cdot \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ gelöst ist, und daher wie die Triäthylsulfoniumsalze $\text{X}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$ praktisch durchlässig ist. Der minimale optische Unterschied zwischen beiden dürfte von einer minimalen Verunreinigung des Thioäthers herrühren.

Aus diesen Tatsachen lassen sich folgende Schlüsse von prinzipieller Bedeutung ziehen:

Erstens wird dadurch bestätigt, daß die Halogenwasserstoffe durch ihre Salzbildung in Wasser, Alkohol und Äther keine Sonderstellung als sogenannte „Aquosäuren“ einnehmen, da der primäre Vorgang auch bei ihnen wie bei Sauerstoff-Säuren bzw. Pseudosäuren, z. B. NO_2H , darauf beruht, daß die an negative Atome oder Atomkomplexe (Säureradikal) nicht ionogen gebundenen Wasserstoffatome und die ungesättigten Sauerstoffatome der betreffenden Lösungsmittel, d. i. der schwachen Basenanhydride zu komplexen Oxonium-Kationen zusammentreten, die sich nur von den durch Ammoniak gebildeten Ammonium-Ionen durch viel größere Instabilität unterscheiden und deshalb qualitativ wie „freie“ Säuren reagieren. So läßt sich nur mit dieser Salzformel, nicht aber mit Hilfe der Formel der Aquosäuren $[\text{XH}_2\text{O}]\text{H}$ erklären, daß die wäßrigen Lösungen der Salze BrK und BrNH_4 und die von HBr in Wasser, Alkohol und Äther optisch identisch sind: Auch in den letzteren wird das im HBr direkt, nicht ionogen gebundene Bromatom durch Addition dieser Oxyde in den Salzen $\text{Br}[\text{H}_3\text{O}]$, $\text{Br}[\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5]$ und $\text{Br}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ durch Aufnahme eines Binde-Elektrons ionogen gebunden; und so sind alle diese Lösungen deshalb als Salzlösungen optisch identisch, weil sie als gemeinsamen einzigen Chromophor ionogen gebundenes Brom enthalten. Auch läßt sich chemisch erklären, warum die Halogenwasserstoffe und die übrigen Pseudosäuren wie $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ als homöopolare Stoffe ohne ionogene Bindung in heteropolare Additionsprodukte mit ionogener Bindung übergehen, und zwar einfach durch die obigen Komplexformeln. Während das Halogen in X-H nur an ein einziges H-Atom direkt und deshalb fest gebunden ist, befindet es sich in Verbindungen wie $\text{X}[\text{H}_4\text{N}]$ und $\text{X}[\text{H}_3\text{O}]$ in der Bindungssphäre mehrerer H-Atome und erzeugt deshalb Stoffe mit ionogener, leicht lösbarer, indirekter Bindung, die in dissoziierenden Medien in Ionen zerfallen und so zu Elektrolyten werden.



1. $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ in SO_4H_2
2. $\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ in H_2O
3. $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

¹³⁾ Ph. Ch. 61, 25- [1907].

¹⁴⁾ Proc. Royal Soc. 74, 320 [1905].

Durch diese große Veränderung erklärt sich auch, daß ClH -Gas eine ganz andere Molekularrefraktion zeigt als seine wäßrige Lösung.

Der anscheinende Widerspruch, daß wäßrige Säuren zwar Lösungen von Hydroxonium-Salzen sind, aber im Unterschied zu den Ammonium-Salzen qualitativ alle Reaktionen der freien Säuren zeigen, erklärt sich durch die große Unbeständigkeit der Hydroxoniumsalze, d. i. dadurch, daß sie durch Berührung mit anderen Stoffen sehr leicht wieder in ihre Komponenten gespalten werden.

Physikochemisch ist ferner durch die optische Identität der Lösungen von HBr in Wasser, Alkohol und Äther bewiesen, daß alle diese in chemischer und physikalischer Hinsicht sehr verschiedenen Medien, völlig unabhängig von ihren äußerst verschiedenen Dielektrizitäts-Konstanten und ihrer dissoziierenden Kraft, optisch gleichartig wirken, und zwar deshalb, weil alle diese Medien rein chemisch durch ihre Tendenz zur additiven Salzbildung mit HBr echte Salze oder Lösungen echter Salze erzeugen. Insbesondere wird durch die optische Identität dieser Lösungen besonders überzeugend bestätigt, daß der Zweifel v. Halbins an meiner experimentell überall bisher bestätigten Auffassung der elektrolytischen Dissoziation als eines optisch indifferenten Vorganges unhaltbar ist. Denn Wasser, Alkohol und Äther wirken wegen ihrer sehr verschiedenen dissoziierenden Kraft auf HBr zwar sehr verschieden dissoziierend, optisch aber ganz gleich, und zwar deshalb, weil sie alle je ein ungesättigtes Sauerstoffatom enthalten, das mit dem Wasserstoffatom des Bromwasserstoffs chemisch gleichartig reagiert.

Daß Säuren in wäßriger Lösung als Hydroxonium-Salze gelöst und ionisiert sind, gibt aber auch die einzige befriedigende Erklärung für die nun zu behandelnden Tatsachen, die sich gerade bei den Halogenwasserstoffen wegen deren Löslichkeit in nicht ionisierenden Lösungsmitteln viel deutlicher nachweisen lassen als bei den starken Sauerstoffsäuren: wie die starken Sauerstoffsäuren reagieren auch die Halogenwasserstoffe wegen ihrer großen Tendenz zur additiven Salzbildung im nicht ionisierten Zustande gegenüber allen Stoffen, die als Basenanhydride ähnlich dem Wasser mit ihnen primär Salze bilden können, stets mit größerer Intensität oder Geschwindigkeit als in wäßriger Lösung, weil sie in Wasser bereits als Salze gelöst sind, die erst durch andere bzw. stärkere Basenanhydride zersetzt werden müssen.

III. Das chemische Verhalten der Halogenwasserstoffe.

Die Methoden zur Bestimmung der Stärke der nicht ionisierten Halogenwasserstoffe sind im Prinzip dieselben, mit deren Hilfe im Sinne der Dissoziationstheorie die Stärke der Säuren in wäßrigen Lösungen bestimmt worden ist; nur mit dem wesentlichen Unterschied, daß sie auf die wasserfreien Halogenwasserstoffe oder auf deren Lösungen in nicht ionisierenden Medien bzw. auf möglichst konzentrierte wäßrige Lösungen übertragen worden sind. Der Nachweis, daß die nicht ionisierten Halogenwasserstoffe aktiver, also stärker sind als ihre Ionen, ist geliefert worden: 1. durch die kinetische Methode der Messung der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in konzentrierten wäßrigen Lösungen; 2. durch die statische Indicatormethode besonders in nicht wäßrigen Lösungen; 3. durch die kinetische Methode der Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazo-essigesters in möglichst verschiedenartigen Lösungen.

Da diese auch mit den meisten Sauerstoffsäuren bereits ausgeführten Untersuchungen erst später ausführlich veröffentlicht werden sollen, beschränke ich mich hier darauf, sie in möglichster Kürze zu behandeln.

I. Halogenwasserstoffe und Rohrzucker-Lösungen

sind möglichst konzentriert auf ihre Inversionsgeschwindigkeiten von Hrn. Dr. A. Weißberger untersucht worden, gewissermaßen im Anschluß an die Messungen Wilhelm Ostwalds in verdünnter Lösung, die bekanntlich zu einer Grundlage der Dissoziationstheorie geworden sind, aber gerade bei höheren Konzentrationen abgebrochen wurden, weil alsdann bereits die als Störungen des bekannten Gesetzes von der konstanten Aktivität der Ionen und speziell des sogenannten H-Ions angesehenen Unstimmigkeiten auftreten, die damals vernachlässigt werden durften, jetzt aber umgekehrt als Stütze der Theorie der größten Aktivität der undissoziierten Säuren von besonderem Interesse geworden sind.

Die Messungen wurden mit einem von Hrn. Prof. Dr. Thomas freundlichst zur Verfügung gestellten Polarisationsapparat ausgeführt, der zur Einhaltung einer nur innerhalb eines Zehntelgrades schwankenden Temperatur von 25° (wie sie Ostwald gewählt hatte) mit einem Thermostaten verbunden wurde. Der Zuckergehalt betrug, wie bei Ostwald, 10%. Die 20-proz. Vorratslösung wurde aber zweckmäßiger als durch Campher durch Einsenken einer frisch reduzierten Kupferspirale haltbar gemacht. Alle weiteren Einzelheiten sollen einer späteren systematischen Veröffentlichung aller Ergebnisse, auch derjenigen über die Sauerstoffsäuren, vorbehalten bleiben.

In der folgenden Tabelle IV bedeutet R_z die „Zuckerkonstanten“, die sich nach bekannter Berechnung¹⁵⁾ aus den — hier der Raumersparnis wegen ausgelassenen — Messungen der Drehungswinkel ergeben. Daneben sind noch die zum direkten Vergleich geeigneteren „Äquivalent-Aktivitäten“, d. i. die Quotienten der Zuckerkonstanten durch die Normalitäten der Säurelösungen — die mit n bezeichnet sind — hinzugefügt. Diese Äquivalentaktivitäten stellen also zahlenmäßig die Veränderlichkeit der Aktivität gleichmolarer Mengen der Säuren durch Veränderung ihrer Konzentration dar. Die von W. Ostwald übernommenen Daten sind durch * bezeichnet.

Tabelle IV.

Zuckerkonstanten (R_z) und Äquivalent-Aktivitäten von HCl und HBr in H_2O bei 25°.

n	R_z (absolut)		$R_z:n$ (Äquivalent-Aktivität)	
	HCl	HBr	HCl	HBr
0.01	0.0000313*	0.0000318*	0.00313	0.00318
0.10	0.000334*	0.0000341*	0.00334	0.00341
0.50	0.00217	0.00234*	0.00434	0.00447
1.0	0.00573	0.00683	0.00573	0.00683
2.0	0.0179	0.0235	0.00895	0.01175
4.0	0.098	0.164	0.0245	0.0410

Wie man sieht, steigen nicht nur die Zuckerkonstanten, sondern auch die Äquivalent-Aktivitäten von Chlor- und Bromwasserstoff mit steigender Konzentration immer rascher an, so daß z. B. dieselbe Menge HCl bzw. HBr in 4- n . Lösung zwar sehr viel weniger dissoziiert, dennoch aber über 7- bzw. 12-mal stärker ist, als in 0.1- n . Lösung — oder umgekehrt: mit steigender Verdünnung, also mit steigender Ionisation, nehmen die Aktivitäten von HCl und HBr immer mehr ab und werden schließlich fast

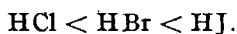
¹⁵⁾ W. Ostwald, J. pr. [2] 29; 391 [1884].

einander gleich — infolge der nivellierenden Wirkung des Wassers oder chemisch durch totale Hydratation und Ionisation des Hydroxoniumchlorids und Bromids.

Vor allem ist aber bemerkenswert, daß mit steigender Konzentration sehr deutliche Unterschiede in der Acidität von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff hervortreten. Während nach Ostwald in den verd. Lösungen Bromwasserstoff nur gerade noch merklich etwas stärker ist als Chlorwasserstoff, ist HBr in normalen Lösungen bereits 1.2-mal und in 4-n. Lösungen 1.6-mal so stark wie HCl. Die analogen Versuche mit Jodwasserstoff konnten nur noch in normaler Lösung, nicht aber in stärkeren Konzentrationen angestellt werden, da sie alsdann bereits den Zucker unter Dunkelfärbung angreifen. Doch wirkt HJ schon in normaler Lösung stärker als HBr, wie folgende Nebeneinanderstellung der Äquivalent-Aktivitäten zeigt.

$$n = 1.0 \quad \text{HCl} = 0.00573 \quad \text{HBr} = 0.00683 \quad \text{HJ} = 0.00814$$

Hiernach verhalten sich die Aciditäten von HCl:HBr:HJ schon in Normal-Lösungen rund wie 1:1.2:1.4, — welche Unterschiede sich natürlich mit zunehmender Konzentration noch weit mehr steigern würden. Jedenfalls gilt also für die Aciditäten dieser drei Halogenwasserstoffe schon in mäßig konzentrierten wäßrigen Lösungen die Reihenfolge



2. Verhalten der Halogenwasserstoffe zu Indicatoren.

Diese in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Ernst Fischer ausgebildete statische Methode zur Bestimmung der Stärke nicht ionisierter Säuren beruht auf dem chemisch einfachen Vorgang der additiven Salzbildung, und zwar in vorliegendem Falle auf der Vereinigung der nicht ionisierten Halogenwasserstoffe mit schwachen Basenanhydriden zu andersfarbigen — unter Umlagerung des Indicators erzeugten — Salzen. Letztere können je nach der Natur der Säuren und der Lösungsmittel mehr oder weniger leicht durch Hydrolyse oder allgemeiner, durch Solvolyse wieder in ihre Komponenten zerfallen. Dieser Zerfall, der sich wieder durch Farbumschlag infolge von Umlagerung anzeigt, bildet die Grundlage der Indicatormethode, besonders in nicht ionisierenden Lösungsmitteln.

Zur ersten Orientierung kann die Verdünnung bestimmt werden, bei der dieser Farbumschlag eintritt, bei der also die Säure unter dem Einfluß des Lösungsmittels mit dem Indicator kein Salz mehr bildet, also ihm gegenüber inaktiv geworden ist. Diese Inaktivierungsgrenze kann als Maßstab für die Stärke der Säure in dem betreffenden Lösungsmittel dienen; denn die in der Lösung enthaltene Säure ist um so stärker, je größer die Verdünnung mit dem betr. Solvens ist, die ihr Salz mit der Indicator-Base verträgt, ohne in die Komponenten zu zerfallen. Diese Indicator-Methode ist danach sehr einfach zu handhaben: Man versetzt gleich konz. Lösungen der Säuren in verschiedenen Medien mit einer konstanten, kleinen Menge des Indicators, z. B. *p*-Dimethylamino-azobenzol, Dianisal-aceton usw. und verdünnt mit demselben Medium bis zur Umschlagsfarbe. Aus den so erhaltenen Volumina ergeben sich die Normalitäten oder Verdünnungen der betreffenden Säuren bei der Inaktivierung, die „Inaktivierungsgrenzen“

So findet man für HCl folgende Inaktivierungsgrenzen gegenüber *p*-Dimethylamino-azobenzol in

H_2O	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	CHCl_3
$n = 0.0005; v = 2000$	$n = 0.02; v = 50$	Inakt.-Grenze unerreichbar

Salzsäure in Äther ist also danach viel leichter zu inaktivieren als in Wasser, während das Farbsalz in völlig trockenem Chloroform überhaupt nicht zersetzt wird.

Zu genaueren Resultaten kommt man, wenn man die betreffenden Säuren in dem zu untersuchenden Lösungsmittel in bekannter Konzentration mit einer bestimmten Menge des Indicators versetzt und nun durch colorimetrischen Vergleich diejenige Konzentration der Säure in wäßriger Lösung bestimmt, in der sie mit der gleichen Indicatormenge denselben Farbton ergibt.

In der folgenden Tabelle V sind für HCl die Konzentrationen identischen Farbtones in den auf ihre inaktivierende Wirkung zu untersuchenden Lösungsmitteln und in Wasser durch =-Zeichen verbunden. Neben diesen Zahlen befindet sich in der Rubrik unter Q der Quotient aus der Konzentration in Normalitäten (*n*) der wäßrigen Lösung, dividiert durch die Konzentration in dem anderen Lösungsmittel, die bei gleicher Indicatorstärke den gleichen Farbton hat.

Tabelle V.

HCl in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber *p*-Dimethylamino-azobenzol.

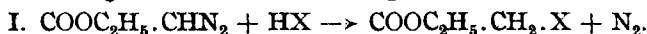
<i>n</i> in Äther	=	<i>n</i> in Wasser	Q
2	=	0.25	0.125
0.125	=	0.00143	0.0114
0.033	=	0.00033	0.01

Diese Modifikation der Indicatormethode ist wesentlich genauer als die der Bestimmung der Inaktivierungsgrenzen. Denn wenn auch nach beiden die Salzsäure in Äther sehr viel schwächer gegen Indicatoren ist als in Wasser, so ist doch nur durch das zweite Verfahren festzustellen, daß ihre Acidität durch Äther mit steigender Verdünnung viel rascher abnimmt als durch Wasser.

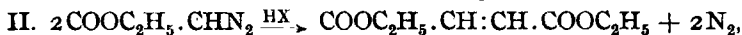
3. Verhalten der Halogenwasserstoffe zu Diazo-essigester.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazo-essigesters (als Maßstab für die Stärke der Säuren) ist namentlich für Chlor- und Bromwasserstoff unter möglichst verschiedenen Bedingungen untersucht worden und hat, besonders in nicht ionisierenden Medien, zu wichtigen Resultaten geführt, weshalb dieser Abschnitt etwas ausführlicher zu behandeln ist.

Bei Ausschluß von Wasser reagieren die Halogenwasserstoffe mit Diazo-ester ganz überwiegend nach der Gleichung

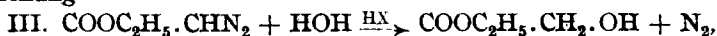


Nur ganz untergeordnet spalten sie den Diazo-ester katalytisch in Stickstoff und Fumarsäure-ester nach der Gleichung



worauf sich bisweilen ein noch kleinerer Teil des Fumaresters mit unverändertem Diazo-ester zu Pyrazolin-tricarbonsäureester kondensiert.

In wäßrigen Lösungen verlaufen hier meist zwei Vorgänge nebeneinander; hier reagieren die Halogenwasserstoffe nicht nur katalytisch nach der Gleichung

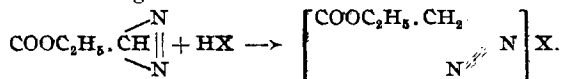


sondern auch z. T. nach der obigen Gleichung I unter Bildung von Halogenessigestern, und zwar mit der Konzentration der Säure und dem Atomgewicht des Halogens in steigendem Maße; in Übereinstimmung mit dem Zerfall der Benzoldiazoniumhaloide, aus denen sich bekanntlich unter sonst gleichen Bedingungen mehr Jod-benzol als Brom-benzol und von diesem wieder mehr als Chlor-benzol bildet. Da nun die Bestimmung der Stärke einer Säure nach der Diazomethode auf der Messung der Geschwindigkeit beruht, mit der der Diazo-essigester unter ihrem Einfluß Stickstoff entbindet und die katalytischen Zersetzungen II und III kinetisch Vorgänge erster Ordnung sind, während die Zersetzung I ein Vorgang zweiter Ordnung ist, so mußte bei der Berechnung der Konstanten diese Komplikation möglichst beseitigt werden¹⁶⁾.

Bei solchen Zersetzungen, die z. T. katalytisch unter Regeneration der Säure verlaufen, also pseudo-monomolar sind, z. T. gleichzeitig unter Verbrauch der Säure verlaufen, also bimolar sind, wurde der letztere Anteil durch Titration des nach vollendeter Zersetzung noch vorhandenen Halogenwasserstoffs bestimmt. Die Berechnung der Geschwindigkeiten (z. T. also nach I. und z. T. nach II. Ordnung) konnte dem Koexistenzprinzip entsprechend ausgeführt werden. Hierbei liegt allerdings eine gewisse Willkür darin, daß man aus der Zusammensetzung der Endprodukte der Reaktion auf eine gleiche prozentuale Anteilnahme der verschiedenen Reaktionen während der ganzen Versuchsdauer schließt. Aber abgesehen davon, daß sich jene Behandlungsweise durch die Konstanz der berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten rechtfertigt, fällt eine mögliche Ungenauigkeit in der Berechnung der R-Werte schon deshalb nicht ins Gewicht, weil die Werte der beiden Berechnungsformeln bei äquivalenten Mengen von Säure und Diazo-essigester für die Anfangszeiten (etwa bis zu einem Drittel des Umsatzes) voneinander so wenig differieren, daß die Unterschiede der Konstanten, wenn sie sowohl nach I. als nach II. Ordnung berechnet werden, gegenüber den außerordentlich großen Verschiedenheiten der Diazo-Konstanten derselben Säure in verschiedenen Lösungsmitteln und verschiedener Säuren im gleichen Lösungsmittel als ganz unwesentlich zurücktreten.

Die Ausführung der zahlreichen Versuche, die ich ebenso wie die zugehörigen Berechnungen Hrn. Dr. A. Weißberger verdanke, erforderte wegen der großen Hygroskopizität der Halogenwasserstoffe und wegen deren enormen Reaktionsgeschwindigkeiten, die häufig aus Messungen von wenigen Sekunden bestimmt werden mußten, besondere Vorsichtsmaßregeln und besondere apparative Veränderungen, auf die hier nicht eingegangen werden soll. Nur eine bequeme und wenig verlustreiche Methode zur Reinigung des Diazo-essigesters sei hier angeführt.

¹⁶⁾ Daß die Reaktionskonstanten, gleichviel ob sie nach I. oder II. Ordnung berechnet werden müssen, dennoch miteinander verglichen werden können, weil nur die primäre, additive, aber unter Umlagerung erfolgende Bildungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze aus Diazo-essigester



gemessen wird, aber deren äußerst rasch verlaufende Zersetzungsgeschwindigkeiten, gleichviel welcher Art sie sind, vernachlässigt werden können, habe ich bereits Z. Bl. Ch. 30, 204 [1924] ausgeführt.

Die nach Curtius hergestellte und getrocknete ätherische Lösung des rohen Esters wird nach dem Vertreiben des Äthers nicht mit Wasserdampf bei Anwesenheit von Barythydrat destilliert, sondern mit Ammoniakgas gesättigt und so lange (ca. 24 Stdn.) verschlossen stehen gelassen, bis sich aus der Lösung die dunkelroten, öligen Verunreinigungen völlig abgesondert haben. Die davon abgegossene hellgelbe ätherische Lösung wird mit Wasser so lange ausgewaschen, bis in diesem kein Ammoniak mehr nachweisbar ist. Sie ergibt alsdann nach dem Trocknen erst über Chlorcalcium und dann über Kalk bei direkter Vakuum-Destillation über etwas Kalk einen konstant siedenden, ca. 99.6-proz., also praktisch reinen Ester, der auch sehr lange fast unverändert haltbar ist.

Zur Reaktion gebracht wurden stets äquivalente Mengen des Diazoesters und der betreffenden Säure, und zwar womöglich bei 0°. Mußte dies bei höheren Temperaturen geschehen, so wurden zuvor die Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit bestimmt und mit ihnen die Geschwindigkeitskonstanten auf 0° reduziert. In den folgenden Tabellen sind diese Reaktionskonstanten als „Diazo-Konstanten“ mit R_{N_2} und die Konzentrationen in Normalitäten, wie oben, mit n bezeichnet. Die wie üblich mit t bezeichneten Zeiten geben die Zahl der Minuten an, bei welchen vom genannten Stickstoffvolum jeweils $\frac{1}{8}$ bzw. je ein weiteres Achtel bis zu $\frac{7}{8}$ entwickelt worden war, wobei das letzte Achtel, als zu ungenauer Endwert, meist bei der Berechnung ausgeschaltet wurde, — was übrigens auch bisweilen aus ähnlichem Grunde für das erste Achtel geschehen mußte.

Um Raum zu sparen, seien nur für eine einzige Versuchsreihe die sieben Einzelwerte der Diazo-Konstanten angeführt, um deren befriedigende Übereinstimmung zu zeigen.

Tabelle VI.

ClH + Diazo-essigester in Wasser; 0.02-n.; bei 0°.							
Vol. N ₂ ...	$\frac{1}{8}$	$\frac{2}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{4}{8}$	$\frac{6}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{7}{8}$
t (Minuten)	3.5	7.1	11.5	17.1	25.1	35.2	48.2
R _{N₂}	0.039	0.041	0.040	0.041	0.039	0.039	0.043

Von allen anderen, nun folgenden Versuchsreihen sind nur die Durchschnittswerte der Messungen und Berechnungen wiedergegeben.

Die Veränderlichkeit der Aktivität eines Äquivalents Säure mit der Konzentration und dem Lösungsmittel zeigt sich am deutlichsten, wenn aus den für verschiedene Konzentrationen berechneten Diazo-Konstanten R_{N_2} durch Division mit der Konzentration der Säure die äquivalenten Reaktionskonstanten ermittelt und miteinander verglichen werden. Dieser Quotient R_{N_2} :Normalität sei wie bei den Rohrzucker-Inversionen als „Äquivalent-Aktivität“ bezeichnet. Diese Werte bleiben alsdann mit wachsender Säurekonzentration nicht konstant, sondern wachsen mit ihr mehr oder minder stark. Dies zeigt Tabelle VII für HCl und HBr in wäbriger Lösung.

Tabelle VII.

Diazo-Konstanten (R_{N_2}) und Äquivalent-Aktivitäten (R_{N_2} :Normalität) von HCl und HBr in Wasser bei 0°.

Normalitäten (n) ..	0.01	0.02	0.10
R _{N₂} für HCl.....	0.02	0.040	0.32
R _{N₂} für HBr.....	—	0.054	0.37
R _{N₂} :n für HCl ...	2	2.0	3.2
R _{N₂} :n für HBr ...	—	2.7	3.7

Stärker konz. Lösungen konnten wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Diazo-essigesters nicht untersucht werden.

Wie man sieht, sind bei dieser Reaktion schon in verdünnten wäßrigen Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht, wie nach der Iontheorie zu erwarten wäre, proportional dem mit steigender Verdünnung steigenden Dissoziationsgrade der Säuren; sie sind vielmehr umgekehrt um so größer, je größer die Konzentration der Säure gegenüber dem Wasser, also je größer die Konzentration der nicht ionisierten Säure ist. Ebenso ist schon in diesen wäßrigen Lösungen Bromwasserstoff merklich stärker als Chlorwasserstoff. In nicht ionisierenden sauerstoff-freien Lösungsmitteln werden aber die Geschwindigkeiten der Diazoessigester-Spaltung außerordentlich groß. Die einzelnen Messungen mußten meist in wenigen Sekunden vorgenommen werden; die aus ihnen berechneten Konstanten sind daher mehr oder minder ungenau, genügen aber doch, um die Unterschiede und die Veränderlichkeit der Aktivitäten deutlich zu charakterisieren. Die folgende Tabelle VIIIa zeigt die Diazo-Konstanten und die Äquivalent-Aktivitäten von Chlorwasserstoff in Tetrachlor-äthan und in Toluol; die Tabelle VIIIb enthält die wichtigsten entsprechenden Werte für Bromwasserstoff.

Tabelle VIII.

Diazo-Konstanten und Aktivitäten von HCl und HBr in sauerstoff-freien Lösungsmitteln.

a) Konstanten von HCl bei 0°				b) Konstanten von HBr bei 0°		
Normalitäten (n)	n = 0.01	n = 0.02	n = 0.10	n	n = 0.01	n = 0.02
R _{N₂} in C ₂ H ₂ Cl ₄	1.6	3	> 12	2.5	—	6
R _{N₂} in C ₇ H ₈	0.022	0.28	2.7	—	—	—
Aktivitäten in C ₂ H ₂ Cl ₄	160	150	> 120	250	—	300 ¹⁷⁾
Aktivitäten in C ₇ H ₈	2.2	14	27	—	—	—

In Lösungen von Chloroform und Tetrachlor-methan wurden Werte von gleicher Größenordnung wie in Tetrachlor-äthan erhalten.

Aus diesen Bestimmungen ergeben sich, trotz der mit dem starken Anwachsen der Konstanten wachsenden Ungenauigkeit ihrer absol. Werte, dennoch mit Sicherheit folgende Tatsachen von grundlegender Bedeutung:

1. Die Äquivalent-Aktivitäten von ClH und BrH in den Lösungen der Halogenderivate gesättigter Kohlenwasserstoffe sind außerordentlich groß und in Anbetracht der großen Fehlerquellen unabhängig von der Verdünnung. So darf man aus der annähernden Konstanz der R-Werte von HCl und HBr wohl schließen, daß beide Halogenwasserstoffe mit C₂H₂Cl₄, CCl₄ und CHCl₃ als gesättigten Verbindungen keine Additionsprodukte bilden, also nur physikalisch gelöst sind.

2. Bromwasserstoff ist in diesen indifferenten Medien bedeutend aktiver als Chlorwasserstoff, und da er schon bei den mäßigen Konzentrationen von 0.01—0.02 rund die doppelte Aktivität des Chlorwasserstoffs besitzt, darf geschlossen werden, daß homogener Bromwasserstoff viel stärker ist als Chlorwasserstoff.

3. Toluol vermindert im Unterschiede von Acetylentetrachlorid die Aktivität des Chlorwasserstoffs sehr erheblich, und um so mehr, je verdünnter die Lösungen sind; so ist HCl in n₁₀₀-Toluol-Lösung rund 12-mal

¹⁷⁾ Diese Geschwindigkeitskonstanten von einer bisher noch nie gemessenen Größe sind natürlich nicht genau, aber nach verschiedenen Vorversuchen, die zur Einübung nötig waren und Werte von gleicher Größenordnung ergeben hatten, doch annähernd richtig.

so schwach als in $n/10$ -Lösung. Die inaktivierende Wirkung dieses Lösungsmittels hängt zweifellos mit seiner ungesättigten Natur und der dadurch bedingten Neigung zur Bildung von Additionsprodukten mit dem Halogenwasserstoff zusammen, die natürlich schwächer wirken als dessen nur physikalische Lösungen in $C_2H_2Cl_4$. Dem entsprechend hat auch Kablukoff bereits Additionsprodukte von Chlorwasserstoff mit Benzol aufgefunden¹⁸⁾ und J. Piccard sogar eine solche mit Äthylen kürzlich nachgewiesen¹⁹⁾.

Derartige lockere Verbindungen werden aber auch mit zunehmender Verdünnung, also mit zunehmender Menge der ungesättigten Lösungsmittel stabiler und bewirken dadurch, daß, wie an der Toluol-Lösung erwiesen, die Aktivität des Halogenwasserstoffs mit steigender Verdünnung immer mehr abnimmt.

4. Besonders wichtig ist, daß die Aktivität der Halogenwasserstoffe in wäßrigen Lösungen sehr viel geringer ist als in nicht ionisierenden Lösungsmitteln; so ist Chlorwasserstoff in Wasser rund 70-mal so schwach als in $C_2H_2Cl_4$ und Bromwasserstoff sogar etwa 100-mal so schwach. Hierin zeigt sich besonders deutlich die Unhaltbarkeit des früher allgemein angenommenen Satzes von der ausschließlichen oder doch besonders großen Reaktionsfähigkeit der Ionen. Denn in direktem Gegensatz hierzu reagieren die nicht ionisierten Halogenwasserstoffe außerordentlich viel energischer als ihre Ionen in wäßriger Lösung bzw. ihr in letzteren angenommenes H^+ -Ion.

Ebenso wichtig ist aber die auch hier besonders stark hervortretende chemisch nivellierende Wirkung des Wassers: Denn obgleich HBr in nicht ionisierenden Lösungsmitteln viel stärker ist als HCl , wird HBr doch in wäßriger Lösung bei genügender Verdünnung praktisch gleich stark oder richtiger gleich schwach wie HCl .

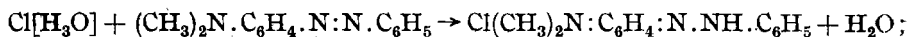
Diese beiden der Dissoziationstheorie widersprechenden Phänomene könnten vielleicht rein physikalisch dadurch erklärt werden, daß die Halogenwasserstoffe entsprechend ihrer großen Lösungswärme in Wasser bzw. beim Übergang in ihre Ionen sehr viel Energie verloren haben. Aber gerade dieser Energieverlust ist chemischer Natur: denn da die wäßrigen Lösungen von HBr optisch identisch sind mit denen von NH_4Br und KBr , enthalten sie Hydroxoniumbromid OH_3Br oder, allgemeiner, dessen hydratisierte Ionen. So ist die Bildung von Hydroxoniumhaloiden die chemische Ursache der nivellierenden Wirkung des Wassers auf die Halogenwasserstoffe, und ihre Lösungswärme besteht im wesentlichen aus ihrer durch additive Salzbildung mit Wasser erzeugten „Neutralisationswärme“. Die Halogenwasserstoffe reagieren also, wie alle starken Säuren, in wäßrigen Lösungen bzw. in Form ihrer Ionen deshalb viel schwächer als in Tetrachloräthan, Chloroform usw., weil alle ihre Reaktionen in Wasser nicht, wie bisher allgemein angenommen und der Einfachheit halber bisher auch hier formuliert worden ist, solche der freien Säuren, sondern ihrer Hydroxoniumsalze sind, und weil danach auch anscheinend einfache Additionen tatsächlich Verdrängungs-Reaktionen sind.

So ist auch die Indicator-Reaktion in wäßriger Lösung eine Verdrängungs-Reaktion, allerdings zugleich auch eine Umlagerungs-Reaktion; denn durch die in wäßriger Lösung enthaltenen Hydroxoniumhaloide wird ein

¹⁸⁾ Ph. Ch. 4, 430 [1887].

¹⁹⁾ Helv. 4, 415 [1921].

benzoider Azó-Indicator wie *p*-Dimethylamino-azobenzol unter Umlagerung in rotes chinoides Ammoniumhaloid verwandelt:



und die sogenannten „Inaktivierungsgrenzen“ der Halogenwasserstoffe in wäßriger Lösung, bei denen, wie oben ausgeführt, eine sehr kleine Menge des roten chinoiden Chlorids durch sehr viel Wasser in freie Säure und das gelbe benzoide oder azoide Basenanhydrid „hydrolisiert“ wird, sind gewissermaßen die Umkehrung der obigen Reaktion und können als Grundlage zur quantitativen Bestimmung der Stärke, d. i. der Tendenz zur additiven Salzbildung von Basenanhydriden im Vergleich mit dem sehr viel schwächeren Basenanhydrid Wasser dienen.

So beruht auch die Diazoessigester-Spaltung durch Säuren in wäßriger Lösung nicht auf einer (auch unter Umlagerung sich vollziehenden) additiven Bildung aliphatischer Diazoniumhaloide, sondern darauf, daß das sehr schwache Basenanhydrid Wasser durch das Basenanhydrid Diazoessigester verdrängt wird, das als inneres Anhydrid des sicher stark basischen Diazoniumhydrats $[\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{N}_2]\text{OH}$ viel stärker basisch sein wird als Wasser.

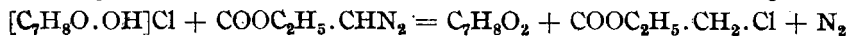
Daß die Halogenwasserstoffe in wäßriger Lösung Hydroxoniumhaloide sind, obgleich sie sich reaktionskinetisch noch wie Säuren, freilich wie abgeschwächte Säuren verhalten, wird dadurch bestätigt, daß sich isolierbare substituierte Hydroxoniumsalze ähnlich verhalten. So reagiert auch, wie Hr. Dr. H. Gutjahr fand, 2,6-Dimethylpyron-Hydrochlorid in Chloroform-Lösung mit Diazo-essigester, aber viel langsamer als Chlorwasserstoff in Wasser, weil 2,6-Dimethyl-pyron ein viel stärkeres Basenanhydrid ist als Wasser. Dies ergibt sich aus Tabelle IX im Vergleich mit Tabelle VI; auch in ersterer sind die Einzelwerte der Bestimmungen wie in letzterer angeführt.

Tabelle IX.

2,6-Dimethyl-pyroniumchlorid $[\text{C}_7\text{H}_8\text{O} \cdot \text{OH}]\text{Cl}$ in CHCl_3 : 0.1-n.; + Diazo-ester bei 10.5°.

Vol. N_2 ...	$\frac{1}{8}$	$\frac{2}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{4}{8}$	$\frac{5}{8}$
RN_2	0.046	0.041	0.038	0.029	0.016

Hier fällt zunächst auf, daß die Diazo-Konstanten mit der Zeit sehr stark sinken. Dies kann nur davon herrühren, daß in dem Maße, wie der Diazo-essigester das neutrale Hydrochlorid im Sinne der Gleichung



zersetzt, durch das regenerierte Dimethyl-pyron das basische, stabilere Salz $(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2)_2$, HCl entsteht, das natürlich langsamer mit dem Diazo-ester reagiert. Nimmt man, was annähernd richtig ist, den ersten Wert 0.046 bei 10.5° als den des neutralen Salzes an und reduziert ihn auf 0°, so beträgt er rund 0.017 und danach nur etwa $\frac{1}{700}$ der Diazo-Konstanten von HCl in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

Die begriffliche Tatsache, daß basische Oxoniumhaloide langsamer reagieren als die „neutralen“ Salze, führt auch zu genaueren Annahmen über den Zustand der Halogenwasserstoffe in wäßriger Lösung.

Daß die in wäßrigen Lösungen aller starken Säuren enthaltenen Hydroxoniumsalze der Formel $\text{X}[\text{HOH}_2]$ entsprechen, ist zwar bisher der Einfachheit halber angenommen, aber nicht einmal wahrscheinlich. Denn diese „Monohydrate“ der Halogenwasserstoffe sind im Unterschied zu dem Mono-

hydrat, d. i. Hydroxoniumsalz der Perchlorsäure, $\text{ClO}_4[\text{HOH}_2]$ sehr instabil; und da außerdem noch verschiedene wasserreichere Hydrate $\text{Cl}[\text{H}(\text{OH}_2)_n]$ isoliert bzw. indirekt nachgewiesen sind, werden dieselben in den wäßrigen Lösungen als „basische“ Hydroxoniumsalze $\text{X}[\text{H} \cdot (\text{OH}_2)_n]$ (ähnlich dem basischen Pyroniumchlorid) existieren, um so mehr, als das Wasser bereits assoziiert ist und sich auch als solches an das H-Atom der Säuren anlagern kann. Die Zahl dieser angelagerten Wassermoleküle und damit auch ihre Stabilität wird mit zunehmender Verdünnung der Säure — wohl bis zu einer gewissen Grenze — wachsen; — dadurch erklärt sich, daß die Aktivität der Säuren in Wasser umgekehrt bis zu einer gewissen Grenze der Verdünnung abnimmt. In konz. Lösungen werden also Gleichgewichte von Hydroxoniumsalzen verschiedenen Hydratisierungsgrades vorhanden sein.

Daß auch die Halogen-Ionen hydratisiert sind, wird später begründet werden.

Zustand der Halogenwasserstoffe in ätherischer Lösung.

Hierbei ist von den bereits bekannten Tatsachen auszugehen, daß Sauerstoffsäuren, die in wäßriger Lösung wie die Halogenwasserstoffe sehr stark (ionisiert) sind, sich gegen Äther sehr verschieden verhalten können — so vor allem Salpetersäure und Perchlorsäure. Während die „Pseudo-salpetersäure“ in ätherischer Lösung optisch esterähnlich bleibt, also nur als ein „Ätherat“ der Pseudosäure $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{OH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gelöst und deshalb schon bei mäßiger Verdünnung indifferent gegen Indicatoren und Diazotessigester ist, bleibt Perchlorsäure wie in allen Medien so auch in Äther selbst bei den größten Verdünnungen aktiv. Die naheliegende Annahme, daß sie auch in Äther (wie in Wasser) als Oxoniumsalz $[\text{ClO}_4][\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ gelöst sei, läßt sich zwar wegen der Durchlässigkeit der Perchlorsäure optisch nicht direkt beweisen, ist aber indirekt durch das Verhalten des Bromwasserstoffs in ätherischer Lösung als richtig erwiesen worden. Denn da BrH wie in Wasser und Alkohol so auch in Äther optisch mit seinen Salzen in wäßriger Lösung identisch ist (also nicht wie seine Ester absorbiert), so ist er darin nicht, wie die Salpetersäure, als Ätherat $\text{BrH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, sondern als Oxoniumsalz $\text{Br}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ gelöst. Nun ist aber BrH in Äther, nach den folgenden Versuchen, wieder im Unterschied zur Salpetersäure in Äther, selbst bei großen Verdünnungen, chemisch höchst aktiv. So wird erst eine etwa 0.00014-n. Lösung von HBr in Äther von *p*-Dimethylamino-azobenzol nicht mehr gerötet, während gegenüber dieser hohen Inaktivierungsgrenze von $v = 7000$ die von Salpetersäure in Äther schon bei $v = 2$ liegt. Noch eindeutiger sind die Ergebnisse der Diazomethode, durch Vergleich der Äquivalent-Aktivitäten von HBr in Äther mit der von HBr in Tetrachloräthan, nach der folgenden

Tabelle X.

Diazo-Konstanten und Äquivalent-Aktivitäten von HBr in Äther und Tetrachlor-äthan.

Normalitäten (<i>n</i>)	<i>n</i> = 0.01	<i>n</i> = 0.02
Diazo-Konstanten R_{N_2} in $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$...	2.16	3.6
Diazo-Konstanten R_{N_2} in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$...	2.5	ca. 6
Äquivalent-Aktivitäten in $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$...	216	180
Äquivalent-Aktivitäten in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$...	250	300

Die Aktivität von BrH in Äther ist also fast ebenso außerordentlich groß wie in Tetrachlor-äthan und gleichfalls nahezu unabhängig von der

Verdünnung. Denn obgleich auch diese Konstanten derartig enormer Reaktionsgeschwindigkeiten wegen Ungenauigkeit der Messungen stark und unregelmäßig voneinander abweichen, so sind sie doch sämtlich von derselben hohen Größenordnung. Hieraus ergibt sich der wichtige Schluß: Die ätherische Lösung von Bromwasserstoff ist, obgleich sie nur das Salz Diäthylxoniumbromid enthält, doch außerordentlich aktiv, weil letzteres leicht wieder in seine Komponenten zerfällt — oder verallgemeinert: auch die in stärkster ätherischer Verdünnung stets aktiven Säuren, wie Perchlorsäure, sind in Äther als Diäthylxoniumsalze gelöst — im Gegensatz zu den in Äther esterartig absorbierenden Ätheraten von Pseudosäuren, wie der Salpetersäure, die sich sehr leicht inaktivieren lassen.

Auffallend scheint nur zu sein, daß die Aktivität von BrH in wäßriger Lösung, die also Hydroxoniumbromid enthält, bei gleicher Verdünnung ($n = 0.02$) sehr viel, rund fast 70-mal geringer ist als die des diäthylierten Salzes in Äther, da die Aktivität von 180 auf 2.7 gesunken ist. Doch wird dies durch die chemische Verschiedenheit zwischen Wasser und Äther befriedigend erklärt. Letzterer besitzt nur ein einziges stark ungesättigtes Atom, das des negativen Sauerstoffs, da seine an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome entsprechend ihrer großen Indifferenz praktisch als gesättigt bezeichnet werden können. So wird bei der Salzbildung $\text{BrH} + \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Br}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ nur das H-Atom von HBr sich an das O-Atom des monomolaren Äthers anlagern, also wesentlich nur das Salz von der einfachsten Formel bilden. Dagegen sind im Wasser bekanntlich auch die Wasserstoffatome ungesättigt; danach wird das einfache Hydroxoniumbromid $\text{Br}[\text{H}_3\text{O}]$, weil es drei ungesättigte H-Atome in Verbindung mit Brom enthält, ein stabileres Salz sein als das Diäthylxoniumbromid. Außerdem werden aber die ungesättigten H- und O-Atome des Wassers, die durch wechselseitige Bindung dimolare und noch höher assoziierte Wassermoleküle erzeugen, sich auch an das einfache Hydroxonium-Kation analog anlagern und so mit zunehmender Verdünnung Hydroxoniumbromide von der allgemeinen Formel $\text{Br}[\text{H}(\text{OH}_2)_n]$ bilden, die weiterhin dadurch, daß durch Funktion des Wassers als Dipol auch das Brom-Ion sich zu $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_n$ hydratisiert, in komplexe Aquosalze $[\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_n][(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}]$ übergehen, die sich schließlich natürlich auch noch ionisieren. Diese wasser-reichen Bromide sind, auch weil die Lösungswärme des BrH in Wasser sehr viel größer ist als die in Äther, sehr viel stabiler als das Salz $\text{Br}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ und deshalb natürlich auch sehr viel weniger reaktionsfähig als letzteres; wie denn auch das basische Dimethylpyron-Hydrochlorid $[\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{H}]\text{Cl}$ viel weniger reaktionsfähig ist als das neutrale Salz $[\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{H}]\text{Cl}$. Mit der Auffassung, daß in Äther nur das monomolare Salz $\text{Br}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, dagegen in Wasser kompliziertere und mit zunehmender Verdünnung wasser-reichere Aquosalze gebildet werden, steht in guter Übereinstimmung, daß die Aktivität von BrH in Äther bei zunehmender Verdünnung nicht wesentlich abnimmt, weil überschüssiger Äther nur als Verdünnungsmittel, nicht aber chemisch verändernd wirkt, daß aber im Gegensatz hierzu die Aktivität von BrH in Wasser mit zunehmender Verdünnung durch Bildung stabilerer, wasser-reicherer Aquosalze abnimmt²⁰⁾.

²⁰⁾ Daß in Übereinstimmung hiermit das angebliche Dibromid des Äthers tatsächlich Diäthylxonium-tribromid $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}]\text{Br}_3$ ist, hat kürzlich F. Kehrman, Helv. 7, 992 [1924], gezeigt, ist aber schon im Jahre 1917 von mir mit meinem

Wesentlich anders als BrH verhält sich Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung. Schon nach der Indicatormethode ist er in Äther sehr viel schwächer als HBr. Denn HCl reagiert schon in 0.02-n. ätherischer Lösung nicht mehr mit *p*-Dimethylamino-azobenzol, während HBr sogar in 0.0072-n. ätherischer Lösung den Azo-Indicator stark rötet und erst in 0.00014-n. Lösung ihm gegenüber inaktiv wird. Die Inaktivierungsgrenze liegt also für HCl in Äther schon bei $v = 50$, für HBr erst über $v = 7000$. Vor allem aber wird die Aktivität von HCl gegen Diazo-essigester, die in Tetrachlor-äthan nach Tabelle VIII noch etwa halb so groß ist als die von BrH, nach der folgenden Tabelle XI in Äther viel geringer und nimmt auch mit steigender Verdünnung äußerst stark ab, während die von HBr fast konstant bleibt.

Tabelle XI.

Chlor- und Bromwasserstoff in Äther bei 0°.			
Normalität (<i>n</i>)	0.10	0.02	0.01
Diazo-Konstanten von HBr ..	—	3.6	2.2
Diazo-Konstanten von HCl...	0.105	—	0.00016
Aktivität von HBr	—	180	220
Aktivität von HCl.....	1.05	—	0.016

Wie man sieht, ist HCl schon in $n/10$ -Lösung fast 180-mal so schwach als HBr in $n/50$ -Lösung, aber in $n/100$ -Lösung über 10000-mal so schwach geworden und wird bei noch größerer Verdünnung nahezu inaktiv, während in ähnlich verdünnten wäßrigen Lösungen die Aktivität von HCl = 2 und die von HBr rund = 3 ist. Dies bestätigt, daß im Gegensatz zur chemisch nivellierenden Wirkung des Wassers durch Äther als Lösungsmittel die Aciditäts-Unterschiede der Säuren am deutlichsten hervortreten.

Daß ClH in Äther viel schwächer als BrH ist und schließlich sogar nahezu inaktiv wird, kann nur mit Bezug auf das analoge Verhalten der Salpetersäure in Äther erklärt werden, da von den durch Äther inaktivierten starken Säuren nur bei letzterer die entscheidende optische Analyse möglich gewesen ist. Da Salpetersäure in Äther als esterähnliches inaktives Ätherat der Pseudosäure gelöst ist, so wird auch die Pseudosäure Chlorwasserstoff wenigstens in den genügend verdünnten ätherischen Lösungen ausschließlich als das Ätherat $\text{ClH} \dots \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vorhanden sein. Ob die konzentrierten, noch teilweise aktiven Lösungen, daneben noch das Diäthyloxoniumsalz $\text{Cl}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ oder nur physikalisch gelösten Chlorwasserstoff enthalten, ist wegen der Durchlässigkeit dieser Lösungen nicht zu entscheiden.

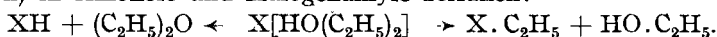
Die Aktivität des Jodwasserstoffs in ätherischer Lösung konnte bisher wegen deren Unbeständigkeit noch nicht exakt mit der von

damaligen Privatassistenten Hrn. Dr. A. Schwiete dadurch indirekt nachgewiesen worden, daß bei Zusatz von Brom zu Äther die Lösung anfangs klar bleibt, aber namentlich im Licht rasch durch Bildung von Tröpfchen trübe wird und dann zwei Schichten bildet, deren untere fast die Farbe des Broms besitzt, während die obere farblos ist und viel HBr enthält. Dieses Phänomen kann nur so erklärt werden, daß der Äther kein Bromid bildet, sondern zunächst zu Mono- oder Dibrom-äther bromiert wird, und dann der gebildete Bromwasserstoff mit noch unverändertem Brom und Äther zu dem Tribromid $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}]\text{Br}_3$ zusammentritt. Auch darf wohl darauf hingewiesen werden, daß die Auffassung dieser Verbindung als ein Ätherat $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \dots \text{HBr}_3$ erst dadurch einwandfrei ausgeschlossen wird, daß die Verbindung von HBr mit Äther zufolge der optischen Analyse ein Salz ist.

BrH und ClH verglichen werden. Doch ist indirekt aus folgenden Tatsachen zu schließen, daß JH auch unter diesen Bedingungen der aktivste Halogenwasserstoff sein wird. Die Geschwindigkeit, mit der sich die drei Halogenwasserstoffe in ätherischen Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur gemäß der Gleichung



in Alkylhaloide und Alkohole umsetzen, ist bekanntlich für JH sehr groß, für BrH sehr klein und für ClH praktisch fast gleich Null²¹⁾. Da nun hierbei, wie am BrH nachgewiesen, in diesen Lösungen die Dialkylhydroxoniumhaloide $\text{X}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ als chemisch (gegen Diazo-ester und Indicatoren) aktive Zwischenprodukte entstehen, so können diese nicht nur wieder rückwärts in ihre Komponenten, sondern auch intramolekular (gemäß obiger Reaktion) in Alkohole und Halogenalkyle zerfallen:



Daß ClH in Äther nicht merklich in diesem Sinne reagiert, stimmt also mit dem chemischen Befunde, daß er nur ganz untergeordnet oder vielleicht überhaupt nicht das Oxoniumchlorid bildet; und da andererseits JH in diesem Sinne noch rascher reagiert als BrH, so wird er mindestens dieselbe, wahrscheinlich aber eine noch größere Tendenz als letzterer zur additiven Salzbildung mit Äther besitzen.

Das Verhalten der drei Halogenwasserstoffe in alkoholischen Lösungen wird wegen der Mittelstellung der Alkohole zwischen Wasser und Äther erst jetzt genauer untersucht. Doch ist auch hier Jodwasserstoff am aktivsten, weil nur er mit Alkohol sehr rasch unter Bildung von Jodäthyl und Wasser reagiert, was auch hier die größte Tendenz zur Bildung des Diäthylloxoniumjodids $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2]^+$ voraussetzt.

Wichtig ist noch, daß nach E. Schreiner²²⁾ die Halogenwasserstoffe in Alkoholen unvollständig dissoziiert sind, weil sie danach nicht entsprechend der ursprünglichen Ansicht von N. Bjerrum wie ihre Alkalisalze zu den nach seiner Theorie bereits an sich vollkommen dissoziierten Elektrolyten gehören, sondern gemäß meiner Auffassung Pseudo-Elektrolyte sind.

IV. Echte und Pseudo-Oxoniumhaloidsalze und deren chemische Bedeutung.

Die besonders große Aktivität des Jodwasserstoffs sowie gewisse andere reaktionskinetische Phänomene der Halogenwasserstoffe in wäßrigen, alkoholischen und ätherischen Lösungen werden aber nicht nur durch die verschiedene Stabilität ihrer darin enthaltenen Oxoniumsalze bedingt, sondern auch durch die von mir²³⁾ bei den Pyridonium- und Pyroxoniumhaloiden nachgewiesene Existenz von stärker absorbierenden (in diesen Reihen gelben) Pseudosalzen (mit direkter Bindung des Halogens am Sauerstoff) neben den schwächer absorbierenden, farblosen echten Salzen. Und wie hier die Jodide wegen der größten Affinität des Jods zum Sauerstoff am stabilsten und deshalb allein isolierbar sind, so werden auch hier von den in den Ätherlösungen von BrH und JH enthaltenen Diäthylloxoniumhaloiden die echten Jodide (1) besonders leicht in die Pseudosalze (2) übergehen:



²¹⁾ Silva, B. 9, 852 [1876]; Lippert, A. 276, 148 [1893].

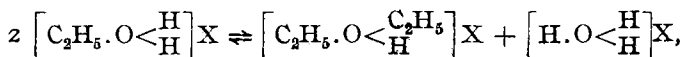
²²⁾ Ph. Ch. 111, 419 [1924]. ²³⁾ B. 52, 1544 [1919].

Letztere werden sich noch leichter als die echten Salze nicht nur rückwärts wieder in ihre Komponenten $(C_2H_5)_2O + HJ$, sondern auch anders, nämlich in $C_2H_5OH + C_2H_5J$ spalten können, weil nur in ihnen der Sauerstoff strukturell wirklich vierwertig ist und deshalb jedes der vier mit ihm verbundenen Atome mit dem geringsten Affinitätsbetrag, also am lockersten festhält. Aus demselben Grunde wird auch das in Alkohol-Lösungen vorhandene Monoäthyloxoniumjodid $[C_2H_5OH_2]J$ wohl als Pseudosalz in Wasser und Jodäthyl zerfallen. Aber auch der von H. Goldschmidt und anderen nachgewiesene Rückgang der Aktivität von Halogenwasserstoffen und anderen Säuren in alkohol. Lösungen durch kleine Mengen Wasser ist analog zu erklären: es werden alsdann die einfachsten Hydroxoniumsalze $X[H_3O]$ entstehen, die, weil sie stabiler sind, auch weniger aktiv sind als die in Alkohol-Lösungen vorhandenen Monoalkylhydroxoniumsalze $X[H_2OC_2H_5]$, ebenso wie andererseits die Äthersalze $X[HO(C_2H_5)_2]$ noch instabiler und daher noch aktiver sind als die eben erwähnten Alkoholsalze.

Aus den obigen Entwicklungen ergibt sich auch die Bedeutung der Hydroxoniumsalze als Zwischenglieder wichtiger Reaktionen.

Denn bei allen Reaktionen aller starken echten Säuren in wäßrigen, alkoholischen und ätherischen Lösungen, vor allem also bei der Esterifikation, spielen diese primär gebildeten Additionsprodukte zwischen Säuren und „Lösungsmitteln“ eine wichtige Rolle, obgleich sie bisher bei allen Formulierungen und kinetischen Entwicklungen dieser Vorgänge unbeachtet geblieben sind. Die hierauf basierte chemische Theorie der Verseifung wird auf Grund neuer Versuche später ausführlich entwickelt werden.

Auch die katalysator-ähnliche Funktion der Säuren bei der Veresterung, wonach die Lösung des in Alkohol sehr fest am Sauerstoff haftenden Alkyls durch Säuren befördert wird, wird durch ihre Salzbildung, d. i. durch die Oxoniumformel chemisch befriedigend erklärt. Denn in den Alkyl-Oxoniumsalzen ist das Sauerstoffatom nicht wie im Alkohol, mit seiner Gesamtaffinität nur an zwei, sondern direkt an drei und in den „Pseudo-Oxoniumsalzen“, wie oben schon hervorgehoben, sogar an vier Atome direkt gebunden, weshalb auch sein an Kohlenstoffatome gebundener Affinitätsbetrag geringer geworden ist und leichter gelöst werden kann. Da nun aber ClH die geringste Tendenz zur Bildung von Oxoniumchloriden hat, esterifiziert er sich auch am langsamsten, BrH viel schneller und JH am schnellsten. Und dasselbe wird auch für die Reaktion gelten, daß Alkohol bei 100° durch ClH nur sehr langsam²⁴⁾, durch BrH und JH dagegen rasch und reichlich — anscheinend katalytisch — in Wasser und Äther gespalten wird²⁵⁾. Infolge der durch die Salzbildung verringerten Bindefestigkeit der Alkyle an das vierwertig gewordene Sauerstoffatom vollzieht sich auch diese Zersetzung nur an den Oxoniumhaloiden und führt dann zu Gleichgewichten der drei Oxoniumhaloide:



die dann beim Erhitzen wieder zerfallen und so neben Alkohol auch Wasser und Äther liefern.

²⁴⁾ Reynoso, A. ch. [3] 48, 390.

²⁵⁾ Villiers, C. r. 136, 1551 [1903]; A. ch. [7] 29, 565.

Ähnliche Wanderungen und Verschiebungen der Alkyle zwischen Oxoniumsalzen und Ammoniumsalzen werden auch bei der bekannten Methylierung des Anilins durch Methylalkohol eine Rolle spielen, da diese Reaktion sich auch nur bei Anwesenheit von Säure, also wohl zwischen dem Ammoniumsalz $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_3]\text{Cl}$ und dem Oxoniumsalz $[\text{CH}_3\cdot\text{OH}_2]\text{Cl}$ vollziehen wird.

V. Die Stärke (Acidität) der Halogenwasserstoffe, die nunmehr für ClH , BrH und JH durch ihre verschieden starke Tendenz zur additiven Salzbildung graduell bestimmt worden ist, wächst, da FH schon in wäßriger Lösung die schwächste Säure ist, in der Reihenfolge $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HJ}$ und damit symbat der Steigerung der Reaktionsfähigkeit ihrer Alkylderivate $\text{CH}_3\text{F} < \text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_3\text{Br} < \text{CH}_3\text{J}$. Diese Symbasie entspringt derselben chemischen Ursache: Wie die Alkylverbindungen sind auch die Wasserstoffverbindungen homöopolar. Und wenn nach üblicher Ausdrucksweise der Wasserstoff und die Alkyle vom Fluor am festesten und vom Jod am schwächsten gebunden werden, so heißt das, daß FH wegen seiner größten Bildungswärme und der festesten Bindung des Wasserstoffs die stabilste Pseudosäure ist, also die geringste Tendenz zur additiven Salzbildung besitzt, während das Umgekehrte für JH gilt, das als instabilste Pseudosäure sich unter gleichen Bedingungen als die stärkste Säure verhält. Dementsprechend reagieren bekanntlich auch gewisse Metalle nur in flüssigem JH unter Entwicklung von Wasserstoff. Gemäß diesen Anschauungen wird aber auch der chemische Abstand zwischen Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff geringer. Der wesentliche Unterschied, daß FH in wäßriger Lösung eine schwach dissoziierte, ClH aber eine stark dissoziierte Säure ist, bedeutet nunmehr, daß FH gegenüber Wasser eine viel geringere Tendenz zur Bildung von Hydroxoniumhaloid besitzt als ClH . Aber ein ähnlich großer Unterschied besteht nach obigem zwischen ClH und BrH im Verhalten gegen Äther, da ClH nur eine sehr geringe, BrH aber eine sehr große Tendenz zur additiven Bildung von diäthyltem Hydroxoniumhaloid mit diesem schwächeren Basenanhydrid besitzt, so daß sich ClH gegenüber BrH in ätherischer Lösung ähnlich stark unterscheidet wie FH gegenüber ClH in wäßriger Lösung. Die Steigerung der Acidität der vier Halogenwasserstoffe in der Reihenfolge $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HJ}$ ist auch sonst noch bemerkenswert. Zunächst weil in ihr ein neuer Beleg enthalten ist, daß die nicht ionisierten Moleküle, also nicht deren Ionen, die Träger der Reaktionsfähigkeit sind. Denn die großen Intensitäts-Unterschiede der Aktivität der nicht ionisierten Halogenwasserstoffe können natürlich nur von der Verschiedenheit der Halogene, also nicht von der Konzentration ihrer erst durch Wasser erzeugten sogenannten H-Ionen herrühren. Diese Reihenfolge der Acidität der Halogenwasserstoffe ist ferner, was auf den ersten Blick auffallend zu sein scheint, der bekannten Reihenfolge der Aktivität der freien Halogene $\text{J}_2 < \text{Br}_2 < \text{Cl}_2 < \text{F}_2$ direkt entgegengesetzt. Doch ist der Widerspruch, daß das negativste Fluor die schwächste Säure (eigentlich Pseudosäure) und umgekehrt das am schwächsten negative Jod die stärkste Säure bildet, nur scheinbar. Denn daß z. B. HJ und KJ durch F und Cl zersetzt werden, obgleich HJ stärker ist als HCl und HCl stärker als HF , wird dadurch erklärt, daß die Halogensalze und Halogenwasserstoffe um so stabiler sind, je kleiner das Atomvolum des

Halogens ist, und daß dementsprechend auch die Tendenz zur Bildung von Oniumsalzen abnimmt.

Zusammenfassung.

Die Halogenwasserstoffe sind wegen der großen optischen Ähnlichkeit von JH mit $J \cdot C_n H_{2n+1}$ und von BrH mit $Br \cdot C_n H_{2n+1}$ und wegen ihrer großen optischen Verschiedenheit von ihren viel schwächer absorbierenden Salzlösungen homöopolare Verbindungen und danach die ersten, anorganischen Anfangsglieder der Alkyllderivate, für $n = 0$. Dies wird auch für die in praxi durchlässige Reihe der Chloride durch eine einfache Siedepunktregel erwiesen: Der Quotient aus den absol. Siedepunkten durch Division mit 6 für HCl, HBr und HJ, durch Division mit 8, 9, 10 usw. für deren CH_3 -, C_2H_5 -, C_3H_7 -Derivate usw. ist fast konstant. Der Sprung zwischen den H-Verbindungen und den CH_3 -Verbindungen, das „Inkrement des Kohlenstoffs“, wird durch die erst mit diesem Element auftretende tetraedrische Konfiguration der Moleküle erklärt. Danach sind ClH, BrH und JH nicht merklich assoziiert, — was auch durch die Ausnahmestellung des dimolaren FH gegenüber den der Regel folgenden Alkylfluoriden indirekt bestätigt wird.

In wäßriger, alkoholischer und ätherischer Lösung ist BrH optisch identisch mit den Lösungen von BrH_4N und BrK und deshalb, im Unterschiede zu der in Alkohol und Äther optisch esterähnlich bleibenden Pseudosalpetersäure $O_2N \cdot OH$, in diesen als Basenanhydride fungierenden Lösungsmitteln als die Hydroxoniumbromide $Br[H_3O]$, $Br[H_2OC_2H_5]$ und $Br[HO(C_2H_5)_2]$ gelöst. Für JH konnte dasselbe wegen ihrer Zersetzlichkeit nur für die wäßrige Lösung und für ClH wegen ihrer Durchlässigkeit überhaupt nicht nachgewiesen werden. Die Stärke von ClH, BrH und JH wurde bestimmt; 1. durch die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers unter dem Einfluß dieser drei Säuren in möglichst konzentrierten wäßrigen Lösungen, 2. durch Indicatoren in nicht wäßrigen Lösungen, 3. durch die Zerfallsgeschwindigkeit des Diazo-essigesters unter dem Einfluß dieser Säuren in möglichst vielen Lösungen. Nach der „Zuckermethode“ steigt die Acidität, die in verd. Lösungen nahezu gleich ist, mit steigender Konzentration jeder Säure und für alle drei Säuren in der Reihenfolge $ClH < BrH < JH$. In nicht wäßrigen Lösungen ist BrH viel stärker als ClH; außerdem variiert die Acidität sehr stark je nach der Natur der Lösungsmittel. Dies wurde auch nach der Indicatormethode durch Bestimmung der Inaktivierungsgrenzen nachgewiesen, d. i. derjenigen Verdünnung, bei welcher die intensiver farbigen Indicatorsalze durch Solvolyse in Säure und den heller farbigen freien Indicator, also z. B. die roten chinoiden Salze des *p*-Dimethylamino-azobenzols in den gelben azoiden Azokörper zerfallen. Danach wird z. B. ClH in Wasser erst bei $n = 0.0005$, in Äther dagegen schon bei $n = 0.02$ inaktiv gegen den Azo-indicator. Nach einer genaueren, auf colorimetrischem Vergleich beruhenden Modifikation der Indicatormethode wird ClH auch durch Äther mit steigender Verdünnung viel rascher inaktiv als durch Wasser. Ganz entsprechende, aber wichtigere Resultate hat die Diazoessigestermethode ergeben. Die durch Säuren erfolgende Zersetzung verläuft je nach der Natur der Säuren und der Lösungsmittel zwar chemisch verschieden und physikochemisch entweder nach I. oder II. Ordnung, beruht aber primär stets auf der unter Umlagerung des Diazo-esters $COOC_2H_5 \cdot CH \begin{matrix} N \\ \diagdown \\ \parallel \\ \diagup \\ N \end{matrix}$ erfolgenden Ad-

dition der Säuren HX zu Diazoniumsalzen $COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot \overset{\overset{\dots}{\text{N}}}{\text{X}}$; nur die

Geschwindigkeit dieses Vorgangs ist meßbar und wird gemessen — nicht die sekundären, eventuell sehr verschieden verlaufenden Zersetzungen der Diazoniumsalze. Die „Diazo-Konstanten“ R_{N_2} und auch die zugehörigen Aktivitäten $R_{N_2:n}$ (Normalität) sind den entsprechenden Werten der beiden ersterwähnten Methoden vollkommen symbat. BrH zersetzt den Diazoester in wäßrigen Lösungen mit steigender Konzentration stets viel schneller als ClH . Die Aktivitäten beider Halogenwasserstoffe werden in nicht ionisierenden Lösungsmitteln um so größer und um so verschiedener, je gesättigter letztere sind. Am größten sind die betreffenden Werte in $CHCl_3$ und $C_2H_2Cl_4$ und in beiden auch nahezu unabhängig von der Verdünnung. In ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, sind sie schon merklich geringer und sinken auch mit zunehmender Verdünnung, wohl weil sich hier bereits Verbindungen wie $HCl \cdot (C_6H_6)_n$ bilden, die z. T. auch bereits bekannt sind und mit zunehmender Verdünnung stabiler werden. Hiernach werden die homogenen Halogenwasserstoffe am aktivsten sein und wieder BrH sehr viel aktiver als ClH . Diese großen Differenzen werden durch die chemisch nivellierende Wirkung des Wassers nahezu auf Null reduziert infolge der optisch nachgewiesenen additiven Bildung von Hydroxoniumhaloiden $X[H_3O]$ oder $X[H \cdot (OH_2)_n]$. Danach beruhen alle Reaktionen dieser starken Säuren in verdünnt-wäßrigen Lösungen, auch die mit Indicatoren und Diazo-essigester, primär nicht auf einfach additiver Salzbildung, sondern auf Verteilung der betreffenden Säure zwischen zwei Basenanhydriden, deren eines das Wasser ist. Dementsprechend wird die Aktivität der Halogenwasserstoffe durch stärkere Basenanhydride, wie z. B. 2.6-Dimethyl-pyron, noch geringer, und zwar bei Verwendung des einfachen Chlorids in Chloroform-Lösung mit zunehmender Zersetzung immer mehr geschwächt, weil sich wegen des Verschwindens von HCl in immer größerer Menge das basische, stabilere Salz bildet.

In ätherischer Lösung verhalten sich ClH und BrH wesentlich verschieden. Bromwasserstoff, der darin zufolge der optischen Analyse als das Salz $Br[HO(C_2H_5)_2]$ enthalten ist, behält in diesem Zustand fast dieselbe sehr große Aktivität bei wie in $CHCl_3$ und $C_2H_4Cl_2$, auch fast unabhängig von der Verdünnung. Das Diäthylloxoniumbromid zerfällt also äußerst leicht wieder in seine Komponenten und wirkt deshalb fast so stark wie BrH — im Gegensatz zu der auch in Äther optisch ester-ähnlich bleibenden Pseudosalpetersäure, die dementsprechend durch Äther sehr leicht auch chemisch inaktiv wird. Der andere große Unterschied, daß BrH in Wasser zwar auch als Hydroxoniumsalz gelöst ist, in dieser Lösung aber viel weniger aktiv ist und mit zunehmender Verdünnung ziemlich rasch ein Minimum der Acidität erreicht, beruht, wieder rein chemisch, darauf, daß das Wasser sich nicht nur vermittels seines Sauerstoffs an das Wasserstoffatom des BrH , sondern auch vermittels seines Wasserstoffs an dessen Bromatom anlagern und außerdem wegen seiner Assoziation auch wasserreiche Aquosalze $[Br(H_2O)]$, $[(H_2O)_nH]$ erzeugen kann, die entsprechend der großen Lösungswärme von BrH in Wasser viel stabiler sind als das Salz $Br[HO(C_2H_5)_2]$ und mit zunehmender Wassermenge immer wasserreicher und damit immer stabiler werden.

Chlorwasserstoff in Äther wird dagegen gegen Diazo-ester und Indicatoren schon bei mäßiger Verdünnung sehr rasch inaktiv, ähnlich

wie Salpetersäure, scheint also dann praktisch, wie diese, nur als ein Ätherat der Pseudosäure $\text{ClH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ darin gelöst zu sein.

Im Unterschiede zu der nivellierenden Wirkung des Wassers steigert also Äther die Aciditätsunterschiede zwischen ClH und BrH , die in Chloroform sich nur etwa verhalten wie 1:2, außerordentlich stark und macht sie bei genügender Verdünnung fast unmeßbar groß.

Jodwasserstoff, der bei der Rohrucker-Inversion in wäßriger Lösung stärkste Halogenwasserstoff, konnte als solcher wegen der Zersetzlichkeit seiner nicht wäßrigen Lösungen in letzteren bisher nur indirekt dadurch erwiesen werden, daß gewisse Reaktionen in Äther und Alkohol, bei denen primär Oxoniumsalze als Zwischenglieder auftreten, mit JH , entsprechend seiner größten Tendenz zur Salzbildung, am schnellsten und mit ClH am langsamsten verlaufen. Hierher gehört vor allem die Esterifikation der Halogenwasserstoffe gemäß der Formulierung:



sowie die Ätherbildung aus Alkohol in Folge ihrer „katalytischen“, tatsächlich aber salzbildenden Wirkung:



Daß diese drei Säuren auch hier symbat ihrer Tendenz zur Salzbildung, also ihrer Stärke anscheinend katalytisch wirken, d. i. die Loslösung der im Alkohol sehr fest an den Hydroxyl-Sauerstoff gebundenen Alkyle und damit deren Wanderung bzw. die Bildung von Gleichgewichten zwischen Wasser, Alkohol und Äther begünstigen, erklärt sich dadurch, daß der Sauerstoff in den Oxonium-Kationen mit seiner Affinität 3 Atome und in den namentlich bei den Jodiden begünstigten Pseudo-Oxoniumhaloiden, z. B. $[\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} < \overset{\text{H}}{\text{X}}$, sogar 4 Atome direkt bindet. Daher sind in diesem Salz auch die Alkyle weniger fest gebunden als in den Alkohölen und im Äther.

Die Stärke der homöopolaren Halogenwasserstoffe steigt in der Reihenfolge $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$, also symbat der Reaktionsfähigkeit ihrer Alkylderivate $\text{CH}_3 \cdot \text{F} < \text{CH}_3 \cdot \text{Cl} < \text{CH}_3 \cdot \text{Br} < \text{CH}_3 \cdot \text{J}$. Dies beruht hier wie dort auf derselben Ursache: wie FH mit der größten Bildungswärme wegen der festesten Bindung zwischen F und H die stabilste Pseudosäure ist, also die geringste Tendenz hat, durch Salzbildung den H entweder durch Metalle zu verdrängen oder ihn durch additive Bildung von Oxoniumhaloiden ionogen, d. i. lockerer zu binden, so ist auch im $\text{F} \cdot \text{CH}_3$ die Bindung zwischen Halogen und Kohlenstoff am festesten, während für den instabilen JH mit negativer Bildungswärme und seine Alkylderivate aus demselben Grunde das Umgekehrte gilt. Aber auch der Abstand zwischen FH auf der einen Seite und ClH , BrH und JH auf der anderen Seite wird dadurch geringer, daß wie FH als schwächste Säure eine viel geringere Tendenz zeigt, mit dem Basenanhydrid Wasser Hydroxoniumhaloid zu bilden als ClH , so auch ClH mit dem schwächsten Basenanhydrid Äther wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nur partiell Diäthylhydroxoniumhaloid bildet, während diese Salzbildung beim BrH vollständig ist.

Meinem früheren Privatassistenten Hrn. Dr. H. Carlsohn und meinem jetzigen Privatassistenten Hrn. Dr. A. Weißberger statte ich für ihre wertvolle Mitwirkung bei dieser langwierigen Arbeit meinen besten Dank ab.