

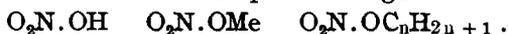
178. A. Hantzsch: Über die Konstitution der Salpetersäure und ihre durch Perchlorsäure und Schwefelsäure entstehenden Nitroniumsalze.

(Eingegangen am 30. März 1925.)

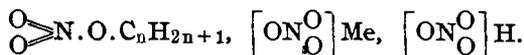
In der vorliegenden Arbeit ist die viel behandelte, bisher noch nicht völlig gelöste Frage nach der Natur der homogenen bzw. nicht-ionisierten Salpetersäure durch Kombination optischer, elektrischer und rein chemischer Versuche im Sinne meiner chemischen Theorie der Säuren gelöst, und zwar durch Erklärung einer noch vorhandenen Unstimmigkeit, die nach v. Halban und P. Walden im Widerspruch zu dieser Theorie stehen soll, die aber gerade nur durch meine optisch-chemische Theorie restlos erklärt wird, — womit sich jene Einwände erledigen.

Da die grundlegenden optischen Arbeiten von K. Schaefer über die Salpetersäure¹⁾, sowie meine chemische Theorie der starken Sauerstoffsäuren²⁾ in anderen Zeitschriften veröffentlicht sind, seien hier zunächst unter Vorausschickung eines kurzen historischen Rückblicks die bisherigen Wandlungen in der Auffassung der Konstitution der Salpetersäure kurz skizziert.

Nach der Strukturchemie werden alle Sauerstoffsäuren als Hydroxylverbindungen, ebenso aber auch ihre Salze und Ester als Hydroxylderivate formuliert, was also auch für die Salpetersäure gilt:



Alein diese, sowie alle anderen vorübergehend vorgeschlagenen Formeln, wie die folgende, HO.O.NO, vermögen bekanntlich, wie alle Strukturformeln, den fundamentalen Unterschied zwischen Elektrolyten und Nicht-Elektrolyten, also im vorliegenden Falle zwischen den Salzen und den Estern der Salpetersäure nicht zu erklären. Dies gelang erst durch Alfred Werners Koordinationslehre und seine Theorie der komplexen Verbindungen und der ionogenen Bindung. Hiernach entsprechen nur die Ester der üblichen Strukturformel, die Salze dagegen der Komplexformel mit komplexem Anion und ionogen gebundenem Metall-Kation; aber auch der Säure wurde, weil sie in wäßriger Lösung ein starker Elektrolyt ist, die Komplexformel mit ionogen gebundenem Wasserstoff zuerteilt:



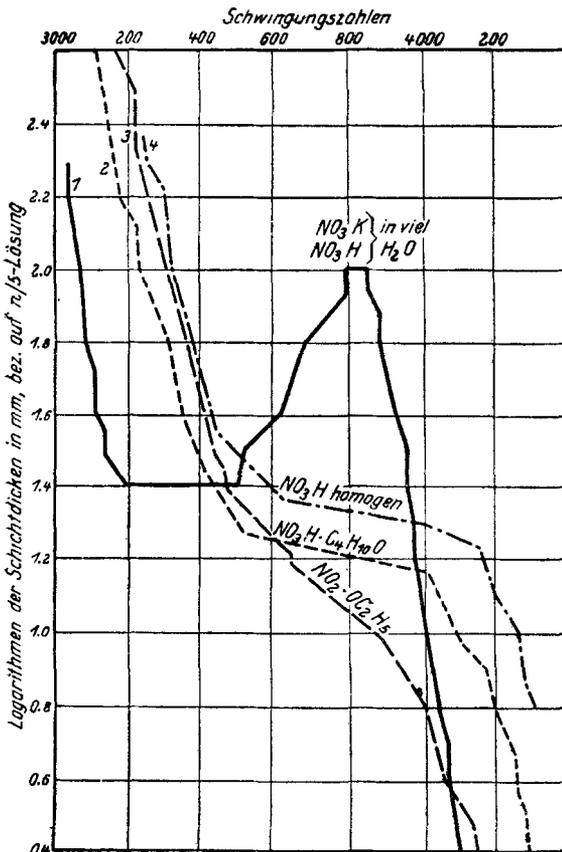
Jedoch nach den Ergebnissen der optischen Analyse der Salpetersäure-Reihe durch K. Schaefer ist diese Komplexformel für die homogene Säure und ihre Lösungen in nicht ionisierenden Medien nicht aufrecht zu erhalten. Denn sie absorbiert alsdann sehr ähnlich wie ihre Ester, und wird erst in wäßriger Lösung mit zunehmender Verdünnung optisch identisch mit ihren Salzen. Nach meiner chemisch-optischen Theorie würde nun in Folge von wechselseitiger Substitution von Wasserstoff durch Alkalimetalle einerseits und durch Alkohol-Radikale andererseits, also durch drei im Ultraviolett nicht (oder kaum) absorbierende Atome bzw. Radikale die Absorption nicht merklich verändert werden können, ebensowenig wie dies, zufolge meiner zahlreichen Versuche, durch Ionisation von Elektrolyten in wäßriger Lösung

¹⁾ Z. wissensch. Photogr. 8, 212 [1910]; Z. a. Ch. 97, 285 [1916] und 98, 70 [1916]; Z. wissensch. Photogr. 17, 193 [1918].

²⁾ Z. El. Ch. 24, 201 [1918], 29, 221 [1923], 30, 194 [1924], 31, 167 [1925].

geschieht. Hieraus folgt im allgemeinen, daß alle derartigen wesentlichen Änderungen der Absorption auf chemische, konstitutive Änderungen zurückzuführen sind, und speziell für die homogene Salpetersäure, daß sie der esterähnlichen Strukturformel $O_2N.OH$, und nicht der salzähnlichen Komplexformel A. Werners $[NO_3]H$ entspricht. Sie ist danach „Pseudo-salpetersäure“. Und da sie erst durch Wasser optisch identisch mit ihren Salzen wird, so wurde zunächst angenommen, daß sie (unter Vermittlung von Lösungsgleichgewichten) in die freie echte Salpetersäure $[NO_3]H$ verwandelt werde. Diese Verhältnisse sind auf Tafel I veranschaulicht. Allein die einfachste Auffassung, daß in der wäßrigen Lösung die freie Salpetersäure

Tafel I.



1. NO_3H und NO_3K in verd. Lösung.
2. $NO_2.OH$ in $(C_2H_5)_2O$.
3. $NO_2.OC_2H_5$.
4. NO_3H homogen (mit 0.04 Mol. H_2O):

hydrat der stärksten Säure, der Perchlorsäure, gemäß der Formel $[ClO_4][H_3O]$ röntgenographisch bestätigt worden ist.

Allein auch so blieb noch eine bisher unerklärliche Unstimmigkeit vorhanden: daß nämlich die homogene Salpetersäure zwar sehr ähnlich wie ihre Ester, aber doch merklich schwächer absorbiert, als es nach dem sehr geringen konstitutiven Unterschiede zwischen der Pseudosäure $O_2N.OH$

vorhanden sei, bzw. die Verallgemeinerung, daß in wäßrigen Lösungen aller Säuren freie Säuren bzw. Säure-Ionen und freie H-Ionen vorhanden seien, erwies sich durch meine späteren, oben zitierten Untersuchungen als unzureichend. Das Wasser fungiert gegenüber den Säuren nicht als Lösungsmittel, sondern chemisch ähnlich dem Ammoniak als ein freilich viel schwächeres Basenanhydrid und bildet durch Anlagerung an den Hydroxyl-Wasserstoff der Pseudosäuren die den Ammoniumsalzen formell entsprechenden Hydroxoniumsalze. So existiert die Salpetersäure (wie alle starken Säuren) in wäßriger Lösung nicht als freie echte Säure mit ionogen gebundenem Wasserstoff, sondern als Hydroxonium-nitrat von der Form $[NO_3][H_3O]$ oder $[NO_3][H..(OH)_2]n$, eine Annahme, die bekanntlich neuerdings von Volmer für das Mono-

und ihrem Ester $O_2N.OC_2H_5$ zu erwarten wäre, was aus Tafel I ersichtlich ist. Diese Unstimmigkeit hat vor allem zu einer scharfen Kritik v. Halbans³⁾ Veranlassung gegeben, wonach alle meine aus optischen Untersuchungen gezogenen Folgerungen, namentlich die Koexistenz von echten Säuren und Pseudosäuren in wäßriger Lösung, und damit auch die Notwendigkeit der Annahme der beiden Säure-Formen bestritten worden sind. Es muß deshalb zur Rechtfertigung meines zu früh verstorbenen Mitarbeiters hervorgehoben werden, daß er bereits in Erkenntnis der Bedeutung dieser Unstimmigkeit in der homogenen Säure außer der Pseudosäure untergeordnet noch die Existenz einer „dritten Stoffgattung“ angenommen hatte⁴⁾, welcher wichtige Tatbestand von v. Halban bedauerlicherweise bei seiner Kritik übersehen worden ist.

So ist die homogene Salpetersäure, ebenso wie dies für die absolute Schwefelsäure von mir schon vor Jahren nachgewiesen wurde⁵⁾, eine pseudo-homogene Flüssigkeit, besteht also zwar nach der optischen Analyse ganz überwiegend aus Pseudo-salpetersäure, enthält aber untergeordnet noch einen schwächer absorbierenden Stoff. Daß letzterer nur ein durch intermolekulare Verschiebung von Wasserstoffatomen entstandenes „Nitronium-nitrat“ sein kann, das sich als Salz in der Pseudo-salpetersäure ähnlich ionisiert hat, wie Kaliumnitrat in Wasser, und daß dadurch auch die relativ große Leitfähigkeit der homogenen Salpetersäure verursacht, wird später bewiesen werden. Jedenfalls folgt hieraus zunächst, daß die Absorption dieser pseudohomogenen Flüssigkeit nicht, wie bisher, als die der homogenen Pseudo-salpetersäure angesehen werden darf. Es lag nun anscheinend nahe, anzunehmen, daß in den ätherischen Lösungen der Salpetersäure ausschließlich die Pseudosäure enthalten sei, und zu prüfen, ob unter dieser Annahme die optischen Anomalien verschwinden würden. Dennoch habe ich diesem Gedanken keinen Raum gegeben, weil nach calorimetrischen Messungen von Hrn. Dr. Dinakar Karvé die Lösungswärme der Salpetersäure in Äther merkwürdigerweise noch größer ist als in Wasser, und weil ich deshalb glaubte, daß das unter der stark exothermen Reaktion:



gebildete Ätherat der Pseudosäure wesentlich anders als die Pseudosäure selbst absorbieren würde.

Das Verdienst, unbeeinflußt von dieser vorgefaßten Meinung die obige Annahme gemacht und auf ihre Richtigkeit optisch geprüft zu haben, gebührt Hrn. Leopold Wolf. Daß die ätherische Lösung der Salpetersäure, obgleich sie deren Ätherat enthält, doch mit Recht optisch als Maßstab für eine Lösung der homogenen Pseudosäure angesehen werden kann⁶⁾, wird dadurch bewiesen, daß nunmehr die Absorptionskurven der konzentrierten wäßrigen Lösungen der Salpetersäure als Gleichgewichte zwischen der esterartig

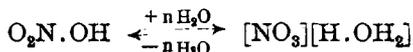
³⁾ Z. El. Ch. 29, 434 [1923].

⁴⁾ Z. wissensch. Photogr. 17, 198 [1908].

⁵⁾ Ph. Ch. 61, 295 [1907].

⁶⁾ Daß die oben erwähnte, sehr stark exotherme Reaktion zwischen Salpetersäure und Äther von keiner merklichen optischen Veränderung begleitet wird, wird übrigens dadurch verständlicher, daß auch bei dem gleichfalls exothermen Vorgang Salpetersäure und Wasser die Pseudo-salpetersäure, sobald sie durch wenig Wasser in die echte Säure übergegangen ist, bei weiterer Verdünnung sich zwar auch noch stark exotherm hydratisiert, aber gleichfalls optisch konstant bleibt.

absorbierenden Pseudosäure und der (als Oxoniumsalz vorhandenen und deshalb mit den Alkalinitraten optisch identischen) echten Säure



aus den Kurven der ätherischen Lösung der Pseudosäure und der alkalischen (Salz-)Lösung der echten Säure überraschend genau berechnet werden können.

Damit erledigt sich also die bisher noch vorhandene Unstimmigkeit, und mit ihr der Hauptpunkt der oben berührten Kritik v. Halbans. Zu beweisen bleibt nunmehr noch, daß die in der homogenen Salpetersäure vorhandene und deren optische Anomalie verursachende „dritte Säureform“ K. Schaefers wirklich, wie oben bereits erwähnt wurde, ein salzartiges „Nitronium-nitrat“ ist. Daß die Salpetersäure, obgleich sie in wäßriger Lösung zu einer der stärksten Säuren (hydratisiert und ionisiert) wird, dennoch basisch fungierende Nitronium-Kationen bilden kann, scheint zwar fast paradox zu sein. Dennoch wird in dem nun folgenden Abschnitt

über die Nitroniumsalze

nicht nur die Existenz und die sehr geringe Lichtabsorption der aus Salpetersäure gebildeten Nitronium-Kationen nachgewiesen, sondern auch gezeigt, daß die Salpetersäure mit den stärksten Säuren, also mit denen, die die größte Tendenz zur Salzbildung besitzen, nämlich mit der Pyroschwefelsäure und mit der Perchlorsäure, additiv Nitroniumsalze bildet, und daß sogar zwei verschiedene Nitronium-perchlorate isoliert werden können.

Zu diesem ebenso einfachen wie entscheidenden Endresultat gelangte ich aber erst durch folgende Tatsachen und Überlegungen: Zur Ermittlung der chemischen Natur der dritten Stoffgattung der Salpetersäure war davon auszugehen, daß sie eine sehr geringe Ultraviolett-Absorption zeigen muß, und daß sie höchstwahrscheinlich im Gegensatz zu der Hauptkomponente, der nicht leitenden Pseudosäure, der Elektrolyt oder mindestens eine Komponente des Elektrolyten sein muß, der die beträchtliche Leitfähigkeit der homogenen Salpetersäure verursacht. Daß die Leitfähigkeit der Salpetersäure ebenso, wie ich die der Schwefelsäure vor 18 Jahren durch die einfache Ionenspaltung $\text{H}.\text{SO}_4\text{H} \rightarrow \text{H}.\text{SO}_4' + \text{H}.$ erklärt hatte⁷⁾, durch die analoge Spaltung: $\text{NO}_3\text{H} \rightarrow \text{NO}_3' + \text{H}.$ hervorgerufen werden könnte, ist mit dem optischen Befunde nicht vereinbar. Denn da das Nitrat-Ion stark absorbiert, dürfte die homogene Säure weder schwächer als die Pseudosäure $\text{O}_2\text{N}.\text{OH}$, noch schwächer als die „echte Säure“ absorbieren. Bestimmtere Anhaltspunkte über die Natur dieses sehr schwach absorbierenden Elektrolyten ergaben sich aus dem Verhalten der Lösungen von Salpetersäure in absol. Schwefelsäure. Denn dieselben enthalten, wie ich ebenda festgestellt habe, zufolge ihrer abnorm starken Gefrierpunktserniedrigung und abnorm großen Leitfähigkeit einen weitgehend ionisierten Elektrolyten, der nach K. Schaefers inzwischen ausgeführter optischer Analyse⁸⁾ sehr viel durchlässiger ist als eine gleichkonzentrierte ätherische Lösung der Salpetersäure, d. i. der Pseudosäure, und auch als eine gleichkonzentrierte Lösung der wäßrigen, d. i. der echten Säure. Dies wird gleichfalls auf Tafel I veranschaulicht. Doch wurde wegen des Wassergehalts der Salpetersäure statt ihrer Kaliumnitrat in schwefelsaurer Lösung untersucht, das darin vollständig in Sulfat und

⁷⁾ Ph. Ch. **61**, 304 [1907].

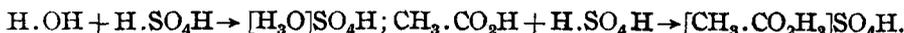
⁸⁾ Z. a. Ch. **97**, 286 [1916].

Salpetersäure zersetzt ist. Daß der vorhandene Elektrolyt, die „Salpeter-Schwefelsäure“, gegen Wasser sehr empfindlich ist, also dadurch wieder in die beiden Komponenten zerfällt, kommt auf Tafel II in den numerierten Kurven dadurch zum Ausdruck, daß sie mit steigendem Wassergehalt immer mehr nach längeren Wellen verschoben werden, und daß umgekehrt die schwache Absorption der Lösung von NO_3H in absoluter Schwefelsäure durch Zusatz von ca. 4% SO_3 , also bei Anwesenheit von $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$, noch etwas geringer wird. Die Kurve dieser Lösung repräsentiert also die sehr schwache Absorption der unzersetzten gelösten „Salpeter-Schwefelsäure“.

Auf welche Weise nun die Salpetersäure durch Schwefelsäure zu einem vorzüglichen und sehr schwach absorbierendem Elektrolyten wird, kann nur ebenso erklärt werden, wie nach meinen oben zitierten Versuchen das analoge Verhalten der Essigsäure in Schwefelsäure erklärt worden ist. In dieser Lösung ist die Essigsäure, genau so wie Wasser und

Ammoniak und auch K_2SO_3 in Schwefelsäure, in 2 Ionen gespalten; und wie das Wasser (und Ammoniak), so wird auch die

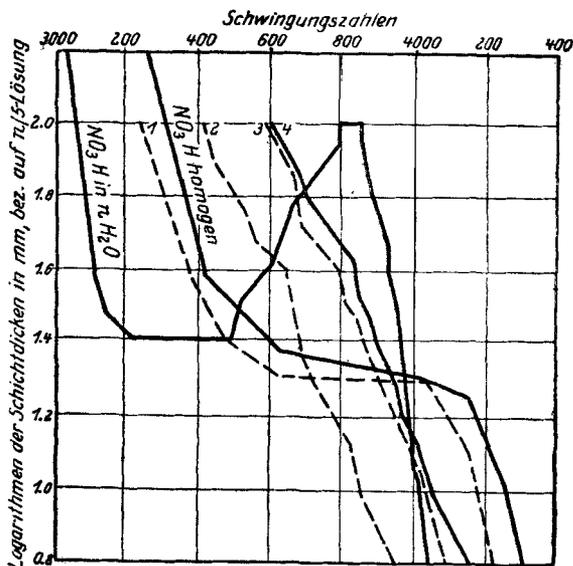
Essigsäure in Schwefelsäure dadurch zu einem Kation, daß sie von der Schwefelsäure ein Wasserstoffatom aufnimmt und dadurch ein saures Sulfat bildet.



Bei diesem Übergang der Essigsäure in das „Acetylium“-Kation wird aber auch, wie Hr. Bertalan Béer neuerdings daraufhin feststellte, die schon recht geringe Ultraviolett-Absorption der Essigsäure so sehr geschwächt, daß sie nur noch gerade optisch nachzuweisen, aber nicht mehr exakt zu bestimmen ist. Da nun die viel stärkere Absorption der Salpetersäure beim Übergang in den Elektrolyten „Salpeter-Schwefelsäure“ ganz analog sehr stark geschwächt wird, so wird auch die Pseudo-salpetersäure in Schwefelsäure durch Aufnahme eines Wasserstoffs der Schwefelsäure zu einem sehr schwach absorbierenden Kation werden, — nur daß hier, weil die Pseudo-säure $\text{O}_2\text{N}.\text{OH}$ zwei ungesättigte Sauerstoffatome enthält, durch zwei Reaktionen zwei Kationen entstehen können:

1. $\text{NO}_2.\text{OH} + \text{H}.\text{SO}_4\text{H} \rightarrow [\text{NO}(\text{OH})_2][\text{SO}_4\text{H}]$.
2. $\text{NO}_2.\text{OH} + 2\text{H}.\text{SO}_4\text{H} \rightarrow [\text{N}(\text{OH})_3][\text{SO}_4\text{H}]_2$.

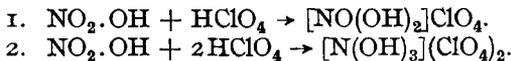
Tafel II.

0.2-mol. NO_3K in Schwefelsäure

1. in 40-proz. Säure, 2. in 95-proz. Säure,
3. in 100-proz. Säure, 4. in 100-proz. Säure + 4-proz. SO_3 .

Die aus dem „Acidum nitricum“ gebildeten Kationen sind also als „Nitronium“-Kationen zu bezeichnen; das erstere ist als das einwertige oder primäre, und das letztere als das zweiwertige oder sekundäre Nitronium zu unterscheiden. Diese Auffassung hat aber auch chemisch bewiesen werden können. Allerdings war bisher keines der oben formulierten sauren Nitronium-sulfate zu isolieren. Wohl aber kann eine schon vor 54 Jahren von R. Weber isolierte, damals unerklärt und deshalb unbeachtet gebliebene Verbindung⁹⁾, der ihr Entdecker die empirische Formel $N_2O_5, 4SO_3, 3H_2O$ zuerteilte, jetzt nur als ein Nitroniumsalz der Pyroschwefelsäure angesehen werden. Denn wenn man die empirische Formel $S_4O_{20}H_6N_2$ halbiert, so kann eine Verbindung von der einfacheren Formel $S_2O_{10}H_3N$ nur gedeutet werden als saures primäres Nitronium-Pyrosulfat $HS_2O_7[(HO)_2NO]$, oder als neutrales sekundäres Nitronium-Pyrosulfat $S_2O_7[(HO)_3N]$.

Damit ist natürlich auch die technisch wichtige und theoretisch vielfach behandelte Frage nach der Natur der „Salpeter-Schwefelsäure“ beantwortet und zwar ganz anders, als nach der verbreiteten, durch die Versuche von Saposchnikoff¹⁰⁾ anscheinend gestützten Ansicht, daß diese Flüssigkeit Stickstoffpentoxyd enthalte. Daß dem nicht so ist, hat Hr. Dr. R. Sperling auch dadurch direkt bewiesen, daß eine Lösung von Stickstoffpentoxyd in Schwefelsäure ganz anders absorbiert. Waren alle diese Annahmen richtig, so konnten sie durch einen nunmehr naheliegenden entscheidenden Versuch direkt bewiesen werden: durch additive Vereinigung der stärksten Säure, die bereits, wie K. A. Hofmann fand, mit salpetriger Säure ein stabiles Nitrosylsalz liefert, der Perchlorsäure mit Salpetersäure zu „Nitronium-perchlorat“. Dieser Versuch hat meine Erwartungen nicht nur bestätigt, sondern sogar insofern übertroffen, als aus absoluter Perchlorsäure und fast absoluter Salpetersäure zwei verschiedene Nitronium-Kationen gebildet wurden, und zwar auf einfachste Weise. Beim Eintragen von Salpetersäure in wasserfreie Perchlorsäure fällt das aus gleichen Molekülen der Komponenten gebildete „primäre“ Monoperchlorat mit einwertigem Kation (1) aus, beim umgekehrten Verfahren entsteht aus 2 Mol. Perchlorsäure und 1 Mol. Salpetersäure Diperchlorat des sekundären, zweiwertigen Nitroniums (2):



Beide Salze sind stark exotherme und deshalb auch recht stabile, nicht explosible Verbindungen; ersteres kann aus absoluter Salpetersäure, letzteres aus absoluter Perchlorsäure umkrystallisiert werden. Da nun beim Überschusse von Perchlorsäure das sekundäre Nitroniumsalz mit dem zweiwertigen Kation $[N(OH)_3]^{++}$ entsteht, wird auch die sogen. Salpeter-Schwefelsäure das saure sekundäre Nitronium-sulfat $[N(OH)_3](SO_4H)_2$ und nicht das primäre Salz $[NO(OH)_2]SO_4H$ enthalten. Nur mit Hilfe der ersteren Formel lassen sich jetzt auch die oben erwähnten abnorm großen Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeiten der Lösungen von Salpetersäure in Schwefelsäure erklären. Denn nur das sekundäre Salz ist ein ternärer Elektrolyt, und deshalb bei genügender Verdünnung durch absolute Schwefelsäure praktisch vollkommen in drei Ionen zerfallen. Während also alle Stoffe,

⁹⁾ Z. 3, 366 [1871].

¹⁰⁾ Ph. Ch. 49, 679 [1914], 51, 609 [1905], 53, 225 [1905].

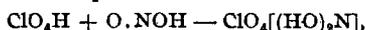
die wie Wasser, Äther und Essigsäure gleich dem Ammoniak in Schwefelsäure als saure Oxoniumsalze und Ammoniumsalze $\text{HO}\cdot\text{SO}_3[\text{H}\cdot\text{OH}_2]$, $\text{HO}\cdot\text{SO}_3[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, $\text{HO}\cdot\text{SO}_3[\text{H}\cdot\text{NH}_3]$ gelöst und, weil sie in zwei Ionen zerfallen sind¹¹⁾, fast gleiche Schmelzpunktsdepressionen und annähernd gleiche Leitfähigkeiten zeigen, sind die entsprechenden Werte der Salpetersäure-Lösungen erheblich größer und übertreffen sogar noch die des als $\text{Ba}(\text{SO}_4\text{H})_2$ gelösten Bariumsulfats. Durch die Existenz und Bildung der Nitroniumsalze ist also nachgewiesen: Überschüssige Perchlorsäure, Pyroschwefelsäure und Schwefelsäure verwandeln durch Abgabe und Wanderung zweier Wasserstoffatome an das Molekül der Pseudo-salpetersäure, $\text{HO}\cdot\text{NO}_2$, diesen Nicht-Elektrolyten in Salze des Nitronium-Kations $[\text{N}(\text{OH})_3]^+$. Diese Nitroniumsalze verhalten sich auch in den Lösungen der überschüssigen Säuren ganz ähnlich wie Salze in wäßriger Lösung. Denn auch die molekulare Leitfähigkeit der Salpetersäure in absol. Schwefelsäure nimmt mit steigender Verdünnung zu.

Dieses komplexe Kation ist auch valenz-chemisch ganz normal: das zentrale Stickstoffatom des anionischen Komplexes $[\text{NO}_3]^-$ bleibt auch im Kation $[\text{N}(\text{OH})_3]^+$ fünfwertig, denn es bindet drei Hydroxylgruppen direkt und die zwei Säure-Radikale indirekt in zweiter Sphäre. Und seine, wenn auch sehr schwach ausgeprägte Funktion als Kation erklärt sich dadurch, daß in ihm, ähnlich wie im Hydroxonium, drei positive Wasserstoffatome mit mindestens drei Sauerstoffatomen der Anionen $[\text{R}\cdot\text{SO}_3]^-$ und $(\text{ClO}_4)^-$ in Affinitätsbeziehung stehen. Auch daß dieses Kation $[\text{N}(\text{OH})_3]^+$ äußerst schwach absorbiert, im Gegensatz zum Anion $[\text{NO}_3]^-$ wird dadurch erklärt, daß es im Unterschied zu diesem keine Doppelbindungen enthält und darin struktur-chemisch dem Ammoniak und dem Ammonium-Kation verglichen werden kann¹²⁾.

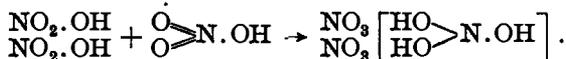
Hierdurch ist endlich auch das ursprüngliche Problem, die Ermittlung der Natur des in der homogenen Salpetersäure noch enthaltenen Elektrolyten von sehr schwacher Absorption gelöst. Auch aus der Salpetersäure entsteht, wie durch Perchlorsäure und Schwefelsäure, nur in viel geringerem Umfange durch analoge Wanderung des Wasserstoffs das Nitronium-Ion und damit der salzartige Elektrolyt Nitronium-nitrat $[\text{NO}_3]_2[(\text{HO})_3\text{N}]$, und zwar aus drei Molekülen Pseudo-salpetersäure:

¹¹⁾ Bei diesem Anlaß sei ein Versehen berichtet, das mir in meiner letzten Arbeit über die Natur der Halogenwasserstoffe (B. 58, 622 [1925]) unterlaufen ist: In absoluter Schwefelsäure werden zwar Wasser und Äther additiv zu Oxoniumsalzen gelöst, nicht aber, wie daselbst angegeben, auch die Alkohole. Denn die primär wohl gebildeten Alkyl hydroxoniumsalze $\text{H}\cdot\text{SO}_4[\text{H}_3\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]$ sind zwar beim Überschuß von Alkohol beständig, werden aber durch Überschuß von Schwefelsäure in Äthylschwefelsäure und Wasser, bzw. in das Salz $\text{H}\cdot\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})$ verwandelt, — was ich selbst (Ph. Ch. 65, 47 [1909]) nachgewiesen habe.

¹²⁾ Analog bildet die Perchlorsäure bekanntlich nach K. A. Hofmann ein Nitrosylperchlorat. Da dasselbe aber primär nach der empirischen Formel $\text{ClO}_4\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ als ein Hydrat erhalten wird, dürfte dieses Salz wohl wie die Nitronium-perchlorate gebildet und als „Nitronium-perchlorat“ formuliert werden:



wonach die salpetrige Säure wie die Salpetersäure durch Aufnahme des Wasserstoffs der Perchlorsäure zu einem Kation wird, das sich also vom dreiwertigen Stickstoff ebenso ableitet, wie das einwertige Nitronium-Kation $[(\text{HO})_2\text{NO}]^+$ vom fünfwertigen Stickstoff.

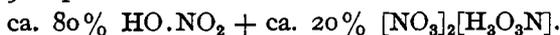


Durch die große Durchlässigkeit der kationischen Komponente wird sowohl die optische Anomalie erklärt, daß die homogene Salpetersäure (durch partielles Verschwinden der stark absorbierenden Pseudosäure) schwächer absorbiert als ihre Ester, als auch ihre Leitfähigkeit dadurch, daß in ihr das Nitronium-nitrat weitgehend ionisiert ist. Oder in kürzester Fassung: Die fast absolute Salpetersäure ist eine Lösung von leitendem Nitronium-nitrat, $[\text{NO}_3][(\text{HO})_3\text{N}]$, in der nicht leitenden Pseudo-salpetersäure, $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$, — enthält also bereits an sich drei Stoffgattungen, in Übereinstimmung mit der aus den optischen Messungen K. Schaefers abgeleiteten Annahme einer dritten Form der Salpetersäure.

Auch die quantitative Zusammensetzung der fast absoluten Salpetersäure, d. i. die Lage des Lösungsgleichgewichtes:

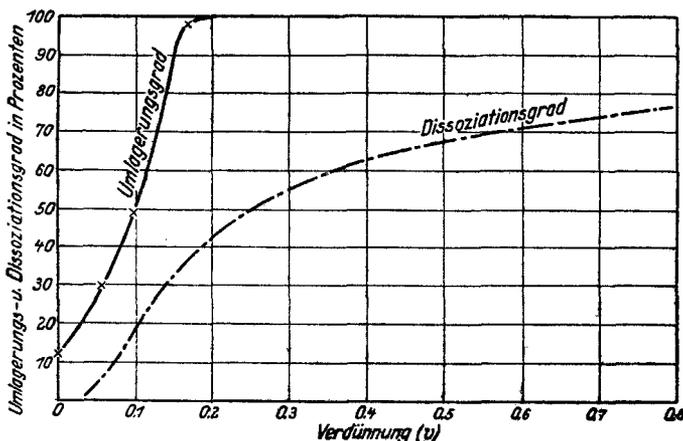


ist von Hrn. Leopold Wolf unter gewissen, erst im speziellen Teil angegebenen Voraussetzungen bestimmt worden, und zwar, da die 100-proz. Säure wegen ihrer Zersetzlichkeit sich der exakten optischen Analyse entzieht, für die 98.6-proz. Säure bei 0° zu



Unter der weniger wahrscheinlichen Annahme, daß nicht das Dinitrat, sondern das Nitronium-mononitrat, $\text{NO}_3[(\text{HO})_2\text{NO}]$, in der Pseudo-salpetersäure gelöst wäre, würde die homogene Salpetersäure ca. 25% Mononitrat enthalten.

Tafel III.

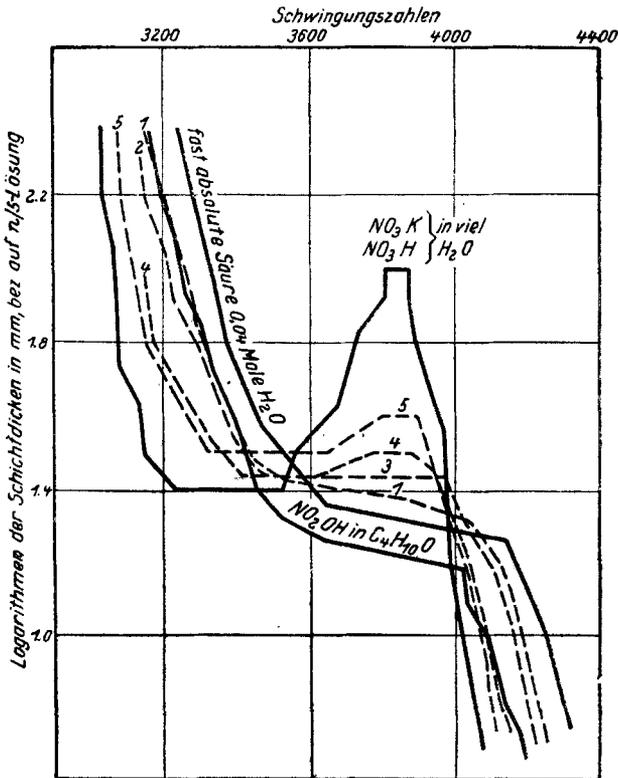


Die optischen Veränderungen der Salpetersäure durch steigende Konzentration des Wassers und ihre durch Zunahme der molekularen Leitfähigkeit gemessenen Veränderungen der Ionisation sind auf Tafel III in graphischer Darstellung veranschaulicht. Der Verlauf der durch die optische Analyse verfolgbaren Umlagerung der Pseudosäure durch Wasser in das Hydroxoniumsalz der echten Säure: $\text{O}_2\text{NOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} [\text{NO}_3][\text{H} \cdot (\text{OH})_2\text{N}]$, ist als „Umlagerungskurve“ bezeichnet, der durch Leitfähigkeit ermittelte

fortschreitende Verlauf der Ionisation dieses Salzes als „Dissoziationskurve“ dargestellt.

Wie man sieht, ist der Übergang der Pseudosäure in die echte Säure, bzw. deren Oxoniumsalz schon nach Zusatz von etwa 8 Mol. Wasser fast vollendet, während die Dissoziation alsdann noch nicht einmal 40% beträgt. Durch allmählichen Zusatz von Wasser wird, wie Tafel IV zeigt, das Lösungsgleichgewicht der pseudohomogenen Salpetersäure: $3 \text{O}_2\text{N}.\text{OH} \rightleftharpoons [\text{NO}_3]_2[(\text{HO})_3\text{N}]$, gradatim folgendermaßen verändert: Wie zu erwarten,

Tafel IV.



1. $\text{NO}_2\text{H} + 1 \text{H}_2\text{O}$, 4. $\text{NO}_2\text{H} + 4 \text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{NO}_2\text{H} + 2 \text{H}_2\text{O}$, 5. $\text{NO}_2\text{H} + 5 \text{H}_2\text{O}$.

verschwindet zuerst das Nitronium-nitrat; schon durch 1 Mol. H_2O ist es vollkommen hydrolysiert, da sich von da ab die Absorptionskurven additiv aus der der Pseudosäure (in Äther) und der der echten Säure (in viel Wasser) zusammensetzen lassen. Von da an beginnt also das Gebiet der Koexistenz von nur noch zwei Stoffgattungen: der noch unveränderten Pseudosäure und der echten Säure, die aber beide wohl als Verbindungen mit dem Lösungsmittel, also als Hydrate existieren werden. Sicher ist dies allerdings nur für die echte Säure nachgewiesen, deren einfachstes Hydrat das einfachste Hydroxoniumsalz $[\text{NO}_3][\text{H}.\text{OH}_2]$ ist. Daß mit Zunahme der Verdünnung

die „echte Säure“ immer mehr zunimmt, erklärt sich gleichfalls chemisch: alsdann werden immer mehr Moleküle des Basen-anhydrids Wasser angelagert, und dadurch immer stabilere Hydroxoniumsalze $[\text{NO}_3][\text{H} \cdot (\text{OH}_2)_n]$ gebildet. Dadurch ist bei Anwesenheit von etwa 50 Mol. H_2O auch der letzte Rest der Pseudosäure verschwunden. Die Lösung enthält dann nur noch Hydroxoniumsalze, die aber, wenigstens im Sinne der klassischen Dissoziationstheorie, noch nicht einmal in $n/100$ -Lösung vollkommen ionisiert sind. Dieser letzte Vorgang, die Ionisation, ist hier, wie überhaupt, optisch nicht nachweisbar. Im stationären Endzustand der verdünntesten Lösungen bleibt also als einziger absorbierender Stoff das Nitrat-Ion übrig. Dies ist auch deshalb zu betonen, weil danach die Ortho-salpetersäure, $\text{ON}(\text{OH})_3$, nicht existiert, geschweige denn das Stickstoffpentahydrat, $\text{N}(\text{OH})_5$. Daß in Übereinstimmung hiermit auch ein angebliches Derivat der letzteren, die sogen. Diacetyl-ortho-salpetersäure von der Strukturformel $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2\text{N}(\text{OH})_3$, tatsächlich eine Molekülverbindung der Pseudosäure $[(\text{CH}_3 \cdot \text{COOH})_2, \text{HO} \cdot \text{NO}_2]$ ist, wird im speziellen Teil nachgewiesen werden.

Bei all diesen Ableitungen konnte davon abgesehen werden, daß die flüssige Salpetersäure dimolar assoziiert ist. Denn deren starke Ultraviolett-Absorption wird auch durch ihren Übergang in den monomolaren Gaszustand, wie schon K. Schäfer feststellte, nicht merklich verändert. Der optische Effekt der Assoziation durfte also hier vernachlässigt werden.

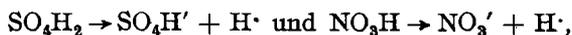
Das „Salpetersäure-Problem“ ist hiermit im Prinzip gelöst. Durch fernere Untersuchungen mit v. Halbins genauester optischer Methode könnte nur die Lage der Lösungsgleichgewichte noch genauer bestimmt werden, was aber unwesentlich ist. Und da diese viel umstrittene Frage mit Hilfe der von K. Schäfer verbesserten Methode von Baly befriedigend beantwortet werden konnte, ohne v. Halbins feinsten optischer Analyse zu bedürfen, ist damit zugleich dessen abfällige Kritik¹³⁾ der Methode K. Schäfers als nicht berechtigt erwiesen.

Nunmehr muß noch auf P. Waldens schon oben kurz erwähnte Ansicht¹⁴⁾ eingegangen werden, daß die Salpetersäure wegen ihrer Leitfähigkeit ein amphoterer Elektrolyt sei, „im Widerspruch zu den Befunden von K. Schäfer und A. Hantzsch, welche auf Grund des optischen Verhaltens für die Säure eine den Estern ähnliche Konstitution, also die einer Pseudosäure...., d. i. eines Nicht-Elektrolyten, ableiten“. Da die Salpetersäure nach Obigem rund zu $\frac{4}{5}$ aus der Pseudosäure und nur zu etwa $\frac{1}{5}$ aus einem Elektrolyten besteht, so dürfte wohl mit mehr Recht umgekehrt gesagt werden, daß obige Auffassung mit unserem optischen Befunde im Widerspruch stehe. Aber auch die erhebliche Leitfähigkeit der homogenen starken Säuren ist von mir nicht übersehen worden. Schon im Jahre 1907 habe ich aus der von mir bestimmten Leitfähigkeit der absol. Schwefelsäure geschlossen, daß diese „pseudohomogene“ Flüssigkeit außer den nicht leitenden Hauptkomponenten, den an sich nicht leitenden, also nicht ionisierten, wohl aber stark assoziierten Säuren $(\text{SO}_4\text{H}_2)_n$, weil sie daneben noch ein „ausgesprochener Elektrolyt ist, bereits an sich H^+ und $\text{H} \cdot \text{SO}_4^-$ -Ionen enthält...., deren Konzentration recht beträchtlich sein muß“¹⁵⁾. Für die Salpetersäure, deren Leitfähigkeit zwar viel kleiner ist, als nach allen bisherigen Messungen,

¹³⁾ Z. El. Ch. **29**, 435 [1923] und **30**, 602 [1924].

¹⁴⁾ Z. Ang. **37**, 390 [1924]. ¹⁵⁾ Ph. Ch. **61**, 304 [1907].

damit aber merkwürdigerweise fast gleich der der Schwefelsäure ist, würde also natürlich dasselbe gelten, was ich nur als eine selbstverständliche Folgerung nicht ausdrücklich hervorgehoben habe. Nur muß bei beiden Säuren meine damalige rein physikalische Auffassung und Formulierung dieser Ionisation im Sinn der klassischen Dissoziationstheorie:



durch die von mir seitdem vertretene chemische Auffassung der Ionisation in Lösungen ersetzt werden, wonach das „Lösungsmittel“ sich an der Ionen-Bildung aktiv betätigt, und freie H'-Ionen weder in wäßrigen Lösungen, noch in den homogenen Säuren existieren, sondern nur in Verbindung mit den Lösungsmitteln. So habe ich schon vor Erscheinen der Veröffentlichung von P. Walden die in dieser Arbeit auf die Salpetersäure angewandte Auffassung für die Schwefelsäure entwickelt¹⁰⁾: daß die von der Säure SO_4H_2 abgespaltenen Wasserstoffatome nicht freie H-Ionen bilden, sondern sich an noch nicht ionisierte Säure-Moleküle addieren, mit deren Sauerstoffatomen Hydroxylgruppen und damit Kationen erzeugen. Und da in der Salpetersäure die Nitronium-Kationen $[\text{N}(\text{OH})_2]^+$ hier nachgewiesen worden sind, werden in der Schwefelsäure analog gebildete „Sulfurylium-Kationen“ vorhanden sein in der Form von saurem Sulfurylium-sulfat, die sich auch hier durch intermolekulare Verschiebung von Wasserstoffatomen bilden:



Allein P. Walden glaubt auch, außer der einfachen normalen Säure-Ionisation der Salpetersäure ($\text{NO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{NO}_3' + \text{H}\cdot$) noch deren Ionisation als Base annehmen zu sollen:



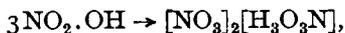
wonach sie ein amphoterer Elektrolyt wäre, in dem also die vier Ionen-Gattungen $\text{NO}_3' + \text{H}\cdot + \text{NO}_2\cdot + \text{OH}'$ nebeneinander vorhanden sein sollen. Diese Annahme, die nicht näher begründet wird, wäre aber schon physikalisch sehr unwahrscheinlich. Denn danach würden H'- und OH'-Ionen in der stark wasserentziehend wirkenden Salpetersäure in viel größerer Konzentration als im Wasser nebeneinander bestehen. Und gegenüber der Ansicht, daß durch die leichte Vereinigung der präformiert koexistierenden Ionen NO_3' und $\text{NO}_2\cdot$ der leichte Übergang der Salpetersäure in N_2O_5 erklärt werde, ist zu betonen, daß diese Anhydrid-Bildung gerade dann viel leichter, fast spontan erfolgen müßte, daß sie aber bei den Säuren überhaupt nicht von ihrer amphoteren Natur, sondern vor allem von ihrer Stärke abhängt und mit deren Abnahme zunimmt. Endlich ist auch die Existenz eines positiven, aus drei negativen Atomen zusammengesetzten Kations $\text{NO}_3\cdot$ mit unseren jetzigen chemischen Vorstellungen kaum vereinbar. Aus alledem folgt, daß die Salpetersäure, und ebenso die anderen starken Säuren von erheblichem Leitvermögen, zu denen sogar nach unseren Messungen die absolute Perchlorsäure gehört, keine amphoteren Elektrolyte gemäß der Formulierung P. Waldens sind, sondern daß sie neben den Säure-Anionen wasserstoff-haltige Kationen, also salzartige Elektrolyte, bilden. Freie H-Ionen

¹⁰⁾ Z. El. Ch. 30, 213 [1924].

werden übrigens hier wie in allen derartigen Fällen, nicht einmal vorübergehend auftreten, d. i., es wird sich schwerlich eine Reaktionsfolge:



vollziehen, sondern es wird wahrscheinlich einfach eine direkte „Disproportionierung“ in dem Sinne eintreten, daß aus mehreren (hier drei) gleichen Molekülen durch intermolekulare Verschiebung von drei Wasserstoffatomen mehrere (hier zwei) ungleichartige Komplexe entstehen:



wobei die durch Abgabe des Wasserstoffs verbleibenden Säure-Reste zu negativ geladenen Anionen, und die durch Aufnahme des Wasserstoffs entstandenen Komplexe zu Kationen werden. Derartige Vorgänge stehen auch keineswegs isoliert da; sie sind im Gegenteil nur ein Spezialfall allbekannterer additiver Reaktionen, wonach aus zwei verschiedenen, an sich elektrisch neutralen Molekülen wie ClH und H_3N , durch Verschiebung des Wasserstoffs vom Chlor zum Stickstoff ein Anion und ein Kation und damit der Elektrolyt $\text{Cl}[\text{H}_4\text{N}]$. entsteht. Hiernach befinden sich meine Entwicklungen auch in Übereinstimmung mit der Elektronentheorie.

Diesen „intermolekularen“ Verschiebungen von Wasserstoffatomen sind aber auch die längst bekannten, von mir zuerst auch an Derivaten der Salpetersäure, den Nitroverbindungen, nachgewiesenen intramolekularen Verschiebungen von Wasserstoffatomen vergleichbar, durch die aus indifferenten homöopolaren aliphatischen Nitroverbindungen die als *aci*-Nitroverbindungen bezeichneten Isomeren entstehen:



die als organische Derivate der Salpetersäure, oder eigentlich der Pseudosalpetersäure, $\text{O} : \text{NO} \cdot \text{OH}$, wie diese durch Wasser in Säuren, bzw. deren Hydroxoniumsalze, also in heteropolare Stoffe, übergehen.

Endlich ergeben sich aus den hier behandelten Reaktionen zwischen den drei stärksten Sauerstoffsäuren, der Perchlorsäure und der Schwefelsäure mit der Salpetersäure, auch neue und besonders überzeugende Beweise für meine chemische Theorie der Säuren, wonach deren Stärke (Acidität) nur chemisch im Sinne von Berzelius durch ihre verschiedene Tendenz zur Salzbildung, nicht aber physikalisch durch ihre verschiedene Tendenz zur Bildung von sogen. H-Ionen bestimmt und gemessen werden kann. Denn abgesehen davon, daß, wie auch hier nachgewiesen ist, freie H-Ionen in Lösungen überhaupt nicht bestehen, und in wäßrigen Säurelösungen an ihrer Stelle Hydroxonium-Ionen vorhanden sind, so ist nach der physiko-chemischen klassischen Dissoziationstheorie Perchlorsäure zwar auch die stärkste aller Säuren, aber doch nur wenig stärker als Salpetersäure, Schwefelsäure aber viel schwächer als beide. Tatsächlich ist aber die homogene Perchlorsäure unvergleichlich stärker, d. i. saurer als die Salpetersäure, da sie diese in Wasser sehr starke Säure dennoch durch ihre größte Tendenz zur Salzbildung sogar durch Abgabe ihres Wasserstoffs in Kationen umzuwandeln vermag. Und sogar die in Wasser schwächer ionisierte Schwefelsäure ist homogen stärker, da sie auch „Nitronium-sulfate“ zu bilden vermag. Durch Übergang in wäßrige Lösung werden aber die großen Unterschiede der Salzbildungstendenz dieser drei Säuren nahezu nivelliert, weil Wasser als Basen-anhydrid, besonders bei Überschuß, also in verdünnten Lösungen, mit ihnen fast total Hydr-

oxoniumsalze bildet. Wenn es daher auch praktisch am einfachsten ist, in verdünnten Säurelösungen noch immer H-Ionen anzunehmen und mit dem Ausdruck p_H zu operieren, so ist doch wenigstens die Bezeichnung der „Dissoziationskonstanten“ der Säuren als deren Affinitätskonstanten nicht länger angängig. Die wertvolle Theorie der elektrolytischen Dissoziation in Lösungen muß auf chemischer Grundlage weiter entwickelt werden.

Vor allem darf das, was hier an der Salpetersäure nachgewiesen worden ist, auch in seiner Verallgemeinerung von physiko-chemischer Seite nicht länger unberücksichtigt bleiben: daß sich zwischen die beiden Hauptklassen der homöopolaren Nicht-Elektrolyte und der heteropolaren vollkommenen Elektrolyte als Verbindungsglied die Klasse der Pseudo-Elektrolyte einschleibt, die im homogenen Zustand homöopolare Stoffe sind, aber durch sogen. dissoziierend wirkende, tatsächlich aber chemisch verändernd wirkende Lösungsmittel, vor allem durch Wasser, mehr oder minder vollständig zu Elektrolyten werden. Zu den Pseudo-Elektrolyten gehören sowohl die Pseudo-säuren, die durch Wasser in echte Säuren, eigentlich aber in deren Hydroxoniumsalze übergehen, als auch die sehr zahlreichen Pseudosalze, die erst durch Wasser zu echten sogen. Aquosalzen werden, worüber demnächst berichtet werden wird.

I. Spezieller Teil.

1. Berechnung der Salpetersäure-Gleichgewichte.

(Von Leopold Wolf.)

Salpetersäure in Wasser.

Zur Entscheidung darüber, ob die Absorptionskurven der wäßrigen Salpetersäure-Systeme auf Grund des Extinktionsgesetzes als effektive Mischkurven entsprechend einem kontinuierlich variierenden Konzentrationsverhältnis zweier Komponenten (Pseudosäure und echte Säure) aufzufassen seien, ist von K. Schäfer zur Berechnung für die Schichtdicken d_3 der theoretischen Kurven die folgende Formel abgeleitet worden:

$$d_3 = (2 d_1 \times d_2) / (d_1 + d_2),$$

deren Gültigkeit sich jedoch nur auf die Gleichgewichte der beiden Komponenten im Verhältnis 1:1 beschränkt. Ganz allgemein kann aber im Anschluß an F. Hüttigs allgemeine Extinktionsgleichung für absorbierende Systeme beliebig vieler Komponenten in beliebigen Konzentrationen für eine Lösung, in welcher der Stoff A die Konzentration $c \times n/x$ und der Stoff B die Konzentration $c \times (x-n)/x$ besitzt, eine Formel abgeleitet werden.

Für eine solche Lösung geht die oben angeführte spezielle Formel über in die allgemeine Formel:

$$d_3 = [d_1 d_2] / [(x-n)d_1/x + n d_2/x],$$

$$\text{bzw. } d_3 = [d_1 d_2] / [(1-\alpha)d_1 + \alpha d_2],$$

$$\text{oder nach } \alpha \text{ aufgelöst: } \alpha = [d_1(d_2 - d_3)] / [d_3(d_2 - d_1)],$$

worin α definitionsgemäß einen echten Bruch darstellt und durch den Quotienten $\alpha/(1-\alpha)$ das Konzentrationsverhältnis der Stoffe A und B, im hier vorliegenden Falle also das Verhältnis von Pseudo-salpetersäure zu echter Säure gegeben ist. Auf Grund der für α abgeleiteten Beziehung kann die Prüfung der experimentellen Absorptionskurven der wäßrigen Salpetersäure-Systeme nach dem „Anschnide-Verfahren“ vorgenommen werden. Ergibt sich für eine hinreichende Anzahl von Punkten einer bestimmten

Kurve ein und derselbe konstante oder nahezu konstante Wert für α , so ist die Übereinstimmung der betreffenden experimentellen Absorptionskurve mit einer durch das jeweils bestimmte Verhältnis $\alpha/(1-\alpha)$ definierten theoretischen Mischkurve erwiesen. Dies konnte vollkommen bestätigt werden für die Lösungen von $(\text{NO}_3\text{H} + 1\text{H}_2\text{O})$ bis zu $(\text{NO}_3\text{H} + \sim 50\text{H}_2\text{O})$, d. i. bis zur optischen Konstanz. Das Ergebnis der Berechnungen für einige Konzentrationen ist in folgender Tabelle enthalten:

% NO_3H	Normalität	Mol. H_2O auf 1 Mol. NO_3H	% Pseudosäure	% undissoz. echte Säure	% Ionen der echten Säure $\text{NO}_3' + \text{H}'$
77.3	18	1.0	70	25	5
48.3	10	3.75	50	32	18
31.6	6	7.5	2	60	38

2. Gleichgewicht der fast absoluten Salpetersäure (0.04 Mol. H_2O auf 1 Mol. NO_3H).

Während sich nach Obigem die Absorptionskurven der wäßrigen Salpetersäure-Systeme von den verdünntesten Lösungen bis etwa zur Konzentration 18-n., d. h. bis zu Säuren von etwa der Zusammensetzung $\text{NO}_3\text{H} + 1\text{H}_2\text{O}$, mit befriedigender Genauigkeit als Mischkurven zweier Komponenten darstellen lassen, nämlich der in der ätherischen Lösung als Ätherat vorhandenen monomolaren Pseudo-salpetersäure und der in den verdünnten wäßrigen Lösungen anzunehmenden echten Salpetersäure, scheint das Extinktionsgesetz in den Konzentrationen, die weniger als 1 Mol. H_2O auf 1 Mol. NO_3H enthalten, zu versagen, d. h. die Absorptionskurven der konzentriertesten Salpetersäure-Lösung lassen sich theoretisch nicht mehr als aus zwei absorbierenden Komponenten bestehende Systeme handeln. Es tritt vielmehr in diesen Lösungen ein sehr eindeutiger hypsochromer Effekt auf, der in der Absorption der absoluten Säure sein Maximum erreicht, und der auf einen dritten Teilnehmer am Gleichgewichte in der fast absoluten Säure und deren konzentriertesten Lösungen schließen läßt. Diese dritte, viel schwächer als Pseudo-salpetersäure absorbierende Komponente ist, wie im Vorstehenden experimentell begründet wurde, der Elektrolyt Nitronium-nitrat, $(\text{NO}_3)_2 \cdot [\text{N}(\text{OH})_2]$, dessen Kation im Ultraviolett fast völlig durchlässig ist und dessen Konzentration mit Abnahme des Wassergehalts zunimmt.

Die Berechnung der Mischkurven für Systeme dreier absorbierender Komponenten ist viel schwieriger als die der binären Systeme. Da ferner die Absorptionsgrenzen des Nitroniums im Ultraviolett bisher nicht definitiv festgelegt werden konnten, so wurde auf die Entwicklung einer allgemeinen Formel verzichtet. Jedoch konnte die Gleichgewichtslage in der fast absoluten Säure auf folgendem Wege ermittelt werden. Nimmt man mit der Absorptionskurve der fast absoluten Säure eine bathochrome Parallel-Verschiebung vor, derart, daß der nach den längeren Wellen zu gelegene (obere, steile) Kurven-Ast mit dem entsprechenden der Absorptionskurve der ätherischen Säure zur Deckung kommt, so kann durch diese virtuelle Verschiebung der optisch störende Einfluß des Nitroniums in dem Gleichgewicht $3\text{O}_2\text{NOH} \rightleftharpoons (\text{NO}_3)_2[\text{N}(\text{OH})_2]$ als eliminiert gelten. Die Berechtigung dieser Annahme wird dadurch bestätigt, daß bei einer nunmehr vorgenommenen Berechnung

des Gleichgewichts zwischen den beiden noch übrig bleibenden Komponenten Pseudosäure und Anion der echten Säure, die im Vorigen für binäre Systeme entwickelte Formel wieder mit hinreichender Genauigkeit gilt. Die Zusammensetzung des pseudo-homogenen Systems der fast absoluten Säure berechnet sich alsdann zu:

87% O_2NOH und 13% NO_3 .

Aus der Formel des Nitronium-nitrats $[NO_2]_2[(HO)_3N]$ ergibt sich endlich, daß den 13% NO_3 -Anionen 6.5% Nitronium-Kationen zugehören. Somit stellt sich in abgerundeten Zahlen das Lösungsgleichgewicht der fast absoluten Salpetersäure dar wie folgt:

98.6-proz. NO_3H	23.72-n.	0.04 Mol. H_2O auf 1 Mol. NO_3H	80% O_2NOH	20% $(NO_2)_2[(HO)_3N]$
--------------------	----------	--	--------------	-------------------------

II. Chemischer Teil.

Die absolute Salpetersäure ist zunächst durch neue Versuche von Hrn. L. Wolf so genau als möglich charakterisiert worden, da über ihre Eigenschaften einander widersprechende, unrichtige oder doch ungenaue Angaben vorliegen. Zunächst ist zu betonen, daß alle Versuche, die mit einer angeblich 100-proz. oder doch über 99-proz. Säure bei gewöhnlicher Temperatur angestellt worden sind, schon deshalb unrichtig sein müssen, weil die absolute Säure nach den physiko-chemischen Versuchen von Küster und Kremann¹⁷⁾ und den optischen Messungen von K. Schäfer nur im festen Zustande, d. i. bis zu ihrem Schmelzpunkt -42.3^0 beständig ist, sich aber schon bei 0^0 merklich und natürlich bei 25^0 noch stärker zersetzt. Allerdings ist die völlig reine Säure doch stabiler als nach einer Angabe der erstgenannten Autoren, da sie nicht schon beim Schmelzen gelb wird, sondern bei -40^0 völlig farblos bleibt. Auch bei 0^0 erscheint die 99.5-proz. Säure zwar noch farblos, zeigt aber doch bei der optischen Analyse bereits Andeutungen des Spektrums von NO_2 , das sich allmählich verstärkt. Die Säure zersetzt sich also bereits bei 0^0 . Dagegen ist in Übereinstimmung mit den oben zitierten Autoren eine nach K. Schäfer¹⁸⁾ dargestellte 98.4-proz. Säure bei mittlerer Temperatur einige Tage lang haltbar. Auch die Leitfähigkeit der fast absoluten Salpetersäure ist von verschiedenen Autoren sehr verschieden, aber noch nicht genau bestimmt worden, da die betreffenden Säuren zwar angeblich fast 100-proz. waren, tatsächlich aber weder absolut noch rein gewesen sein konnten. Dies gilt vor allem für die von P. Walden benutzten Werte von Velej und Manley¹⁹⁾ $\kappa = 415 \cdot 10^{-4}$ bei 18^0 , sowie von Saposchnikoff²⁰⁾ $\kappa = 479 \cdot 10^{-4}$ bei 25^0 . Viel kleiner und richtiger ist schon der für 98.5-proz. Säure von Walden neuerdings bei 0^0 gefundene Wert $\kappa = 136 \cdot 10^{-4}$ und noch kleiner der von uns bestimmte: $\kappa = 105 \cdot 10^{-4}$ bei 0^0 . Von diesen Werten dürfte der unsrige als Mittelwert von verschiedenen Bestimmungen mit stickoxyd-freier Säure, auch weil er der kleinste ist, der genaueste sein; er war außerdem nach 24 Stdn. fast konstant geblieben ($\kappa = 109 \cdot 10^{-4}$). Noch weniger leitet eine durch Aus-

¹⁷⁾ Z. a. Ch. 41, 1 [1904].

¹⁸⁾ Z. a. Ch. 97, 292 [1916].

¹⁹⁾ Proc. Roy. Soc. 62, 223.

²⁰⁾ Ph. Ch. 48, 706.

frieren gereinigte 99.5-proz., Spuren von Stickoxyden enthaltende, also noch fast absolute Säure:

$$\kappa = 89 \cdot 10^{-4} \text{ bei } 0^{\circ}.$$

Dieser Wert ist von derselben Größenordnung, wie der der absoluten Schwefelsäure, für den F. Bergius und ich²¹⁾ gefunden hatten

$$\kappa = 97 \cdot 10^{-4} \text{ bei } 25^{\circ}.$$

Dagegen ist die Leitfähigkeit der fast absoluten Säure bei -40° um eine volle Zehnerpotenz kleiner:

$$\kappa = 94 \cdot 10^{-5} \text{ bei } -40^{\circ}.$$

Wie rasch die Leitfähigkeit mit dem Wassergehalte steigt, zeigt die folgende Zusammenstellung unserer Messungen mit optisch reiner Säure bei 0° .

NO ₃ H. . .	99.5 %	98.3 %	97.2 %	96.0 %	94.7 %
$\kappa \cdot 10^4$. .	89.5	105.0	130.5	165.5	194.4

Aus dem κ -Wert der fast absoluten Salpetersäure läßt sich auch berechnen, daß der von P. Walden aus dem 4-mal zu großen Werte Veleys abgeleitete Vergleich, wonach die Salpetersäure so gut leite wie eine 10-proz. wäßrige Silbernitrat-Lösung, dahin zu berichtigen ist, daß die reine Säure nur etwa so gut wie eine 2-proz. Silbernitrat-Lösung leitet.

Über die Hydrate der Salpetersäure hier nur einige Bemerkungen: Daß das Monohydrat vom Schmp. -38° im festen Zustand das Oxoniumsalz [NO₃][H₃O] ist, ist zwar wahrscheinlich, aber noch zu beweisen. Jedenfalls ist aber die flüssige Säure von der Formel NO₃H + 1H₂O kein homogener Stoff; denn auch die Angabe von Veley und Manley²²⁾, daß konzentrierte Salpetersäure-Lösungen ein Minimum der Leitfähigkeit zeigen, ist unrichtig. Vielmehr steigt die molekulare Leitfähigkeit mit steigendem Wassergehalt regelmäßig, wie aus den oben angeführten Messungen hervorgeht. Auch für das von W. Küster kryoskopisch nachgewiesene Trihydrat wird Ähnliches gelten. Daß es aber in dem flüssigen System NO₃H + 3H₂O doch die Hauptkomponente bildet, wird dadurch wahrscheinlich, daß eine Säure von dieser Zusammensetzung nach den unten folgenden Bestimmungen Dichte-Minimum zeigt.

Die Lösungswärmen der Salpetersäure in wenig Wasser und Äther (d. i. in Systemen 1 NO₃H + nH₂O und NO₃H + n(C₂H₆)₂O), sowie die entsprechenden Lösungswärmen der Schwefelsäure sind von Hrn. Dr. Dinakar Karvé in einem für diese Zwecke besonders konstruierten, kleinen und vereinfachten, aber nach Kontrollversuchen genügend genauen Calorimeter ausgeführt worden. Daß die Ausdehnung bei Herstellung dieser konzentrierten Lösungen so gering ist, daß deren thermischer Effekt vernachlässigt werden durfte, zeigen die folgenden Bestimmungen mit 98.6-proz. Salpetersäure.

Mol. H ₂ O auf 1 Mol. NO ₃ H	0.32	1.3	3.2	6.5	21.6
Ausdehnung auf 100 ccm ber. . . .	1.05	4.85	5.24	3.3	0.6

In den folgenden Tabellen sind die in Gramm-Calorien ausgedrückten Wärmetönungen auf molare Mengen bezogen. Verwendet wurden 98.6-proz. Salpetersäure und 99.2-proz. Schwefelsäure; der Wassergehalt ist bei der Berechnung abgezogen worden:

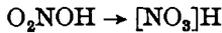
²¹⁾ Ph. Ch. 72, 351 [1910].

²²⁾ Proc. Roy. Soc. 69, 86.

Lösungswärmen von 1 Mol. NO_3H in n Mol. H_2O und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

1 Mol. NO_3H in	Zahl der Mol. H_2O und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ auf 1 Mol. Säure					
	5 Mol.	10 Mol.	15 Mol.	20 Mol.	25 Mol.	30 Mol.
Wasser	6665	7318	7400	7458	7480	7490
Äther	8600	9080	9340	9340	9480	9500

Die Lösungswärmen nehmen mit zunehmender Zahl der Moleküle der „Lösungsmittel“ nur anfangs noch erheblich, dann aber nur noch sehr wenig zu. Auffallender ist, daß die Lösungswärme der Salpetersäure in Äther viel größer ist als die in Wasser. Da sie sich nur in Äther als Ätherat der Pseudosäure $\text{O}_2\text{N}.\text{OH}.\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ löst, während schon in einer Lösung ($\text{O}_2\text{N}.\text{OH} + 8 \text{H}_2\text{O}$) fast nur das Oxoniumsalz der echten Säure $[\text{NO}_3][\text{H}.\text{OH}_2]$ vorhanden ist, wird die geringere Wärmetönung der Reaktion mit Wasser hauptsächlich davon herrühren, daß die Umwandlungswärme der Pseudosäure in die echte Säure



ein endothermer Vorgang ist, der die Bildungswärme des Oxoniumsalzes $\text{NO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{NO}_3][\text{H}_3\text{O}]$ kleiner erscheinen läßt, als sie tatsächlich ist.

Damit stimmt überein, daß die Lösungswärme der Schwefelsäure, wie zu erwarten, umgekehrt in Wasser größer ist als in Äther.

Lösungswärme von 1 Mol. SO_4H_2 in n Mol. H_2O und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

1 Mol. SO_4H_2 in	Zahl der Moleküle H_2O und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ auf 1 Mol. Säure						
	1 Mol.	2 Mol.	3 Mol.	5 Mol.	10 Mol.	20 Mol.	50 Mol.
Wasser	6200	9000	11200	13500	15200	16200	16800
Äther	—	—	—	11380	12600	14360	—

Denn Schwefelsäure ist im Gegensatz zur Salpetersäure nicht nur in Wasser, sondern auch in Äther als Oxoniumsalz $\text{HSO}_4[\text{H}.\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ gelöst, da sie nicht wie Salpetersäure durch Äther gegen Diazo-essigester und Indicatoren inaktiv wird. Beide Lösungsvorgänge sind hier also chemisch gleichartige, additive Salzbildungen; und so erzeugt Wasser, als das stärkere Basenanhydrid, in normaler Weise eine größere Wärmetönung als Äther.

Ganz ähnlich, wie sich Salpetersäure und Schwefelsäure gegenüber Äther unterscheiden, reagieren sie auch gegenüber Essigsäure verschieden. In beiden Fällen ist die Tendenz zur Salzbildung bei der Salpetersäure viel geringer als bei der Schwefelsäure; denn letztere löst, wie oben erwähnt, Essigsäure zu Acetylium-sulfat, $[\text{CH}_3.\text{CO}_2\text{H}_2]\text{SO}_4\text{H}$. Daß aber die Verbindung von Salpetersäure mit Essigsäure weder ein Salz, noch, wie ihr Entdecker²³⁾ annahm, Diacetyl-orthosalpetersäure, $(\text{CH}_3.\text{COO})_2\text{N}(\text{OH})_3$, ist, sondern eine dem Ätherat der Pseudosäure vergleichbare Molekülverbindung $[(\text{CH}_3.\text{CO}.\text{OH})_2(\text{HO}.\text{NO}_2)]$, ergibt sich nach der Tafel V auf S. 958 daraus, daß sie die typische Form der Absorptionskurve der Salpetersäure in Äther zeigt, nur etwas verstärkt durch ihre Verbindung mit 2 Mol. Essigsäure. Daß diese Essig-Salpetersäure viel stabiler ist als die Äther-Salpetersäure und fast unzersetzt destilliert werden kann, erklärt sich dadurch, daß Essig-

²³⁾ A. Pictet, B. 35, 2526 [1903].

säure als Hydroxylderivat assoziiert und viel weniger flüchtig ist. Optisch rein, d. i. frei von Stickoxyden wird sie übrigens, wie Hr. Paul Schubert bei Ausführung dieser Versuche fand, nur dadurch, daß sie zur Entfernung der Stickoxyde mit Harnstoff bis zum Verschwinden der Stickstoff-Entwicklung digeriert, dann über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert wird.

Hierdurch wird auch die Ansicht von G. Reddelien bestätigt, daß die zahlreichen von ihm isolierten farblosen Additionsprodukte der Salpetersäure mit aromatischen Aldehyden und Ketonen, analoge Molekülverbindungen der Pseudo-salpetersäure sind²⁴⁾.

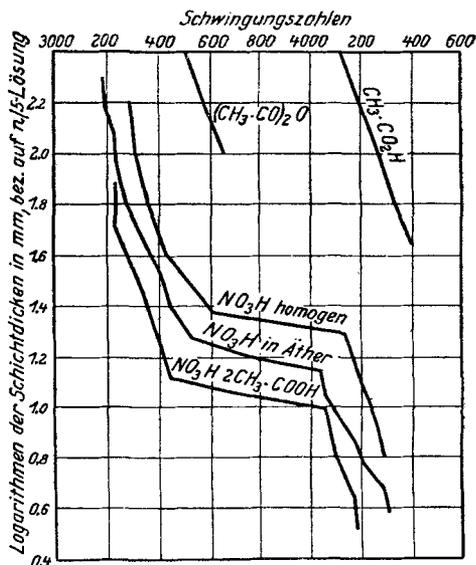
Über die Nitroniumsalze.

Da die Perchlorsäure mit Salpetersäure die stabilsten Additionsprodukte bildet, und wohl auch aus diesem Grunde nur von ihr zwei verschiedene Nitroniumsalze isoliert werden konnten, sei mit diesen Salzen begonnen.

Die beiden Nitronium-perchlorate $\text{ClO}_4[(\text{HO})_2\text{NO}]$ und $(\text{ClO}_4)_2[(\text{HO})_3\text{N}]$ sind sehr einfach darzustellen, wenn man nur von möglichst wasserfreien und möglichst reinen Säuren ausgeht. So muß die Salpetersäure mindestens 99-proz. und außerdem frei von Stickoxyden sein, da sonst mit den Nitronium-perchloraten gleichzeitig Nitrosyl-perchlorat ausfällt; ebenso soll die Perchlorsäure fast absolut sein, muß bei -80° noch völlig flüssig bleiben und darf kein Chlordioxyd enthalten weil sonst durch dessen reduzierende Wirkung auf die fast absolute Salpetersäure ebenfalls Nitrosyl-perchlorat entsteht. Derartige verunreinigte Nitronium-perchlorate unterscheiden sich von den reinen Salzen dadurch, daß sie nach der Zersetzung durch Wasser Permanganat-Lösung entfärben. Beide Säuren wurden in dem nur aus Glas und Glasschliffen konstruierten Apparat von K. Schäfer²⁵⁾ durch Destillation unter vermindertem Druck hergestellt; die Perchlorsäure aus einer Mischung von 1 Tl. 70-proz. Säure (nicht aus Kaliumperchlorat) mit 5 Tln. 96-proz. Schwefelsäure; die Salpetersäure aus einem Gemisch von 1 Tl. 64-proz. Salpetersäure mit 5 Tln. Schwefelsäure. Die so erhaltene 98.5-proz. Salpetersäure wurde alsdann noch durch Ausfrieren fast absolut erhalten und sofort verarbeitet.

Die beiden Säuren müssen unter Schütteln langsam und unter guter Kühlung zusammengebracht werden, da sich sonst das Gemisch so stark

Tafel V.



²⁴⁾ J. pr. [2] 91; 236; B. 45, 2906 [1912] u. a. O.

²⁵⁾ Z. a. Ch. 97, 292 [1916].

erwärmt, daß aus der Salpetersäure z. T. Stickoxyde entstehen. Die zwei Nitronium-perchlorate sind zum Verwechseln ähnlich, sie fallen stets als weiße, zu Klumpen zusammengeballte Massen aus. Zuerst ist das Dipерchlorat von Hrn. Dr. R. Sperling erhalten worden. Wie ich sodann mit Hrn. Kurt Berger feststellte, entsteht bei Anwendung gleicher Säure-Moleküle fast nur das Monoperchlorat, beim Eintragen von 1 Mol. Salpetersäure in 2 Mol. Perchlorsäure in günstigen Fällen ausschließlich das Dipерchlorat, wobei die Gemische meist zu festen Massen erstarren, während bei anderen Mengenverhältnissen daneben noch flüssige Säure vorhanden ist, die abgegossen werden kann. Zur Reinigung kann das Monoperchlorat aus Salpetersäure und das Dipерchlorat aus Perchlorsäure durch vorsichtiges Erwärmen und nachheriges Abkühlen im Eis-Kochsalz-Gemisch umkrystallisiert werden; ebenso krystallisiert aus der Lösung des Monoperchlorats in Perchlorsäure das Dipерchlorat, und aus der des letzteren in Salpetersäure wieder das Monoperchlorat. Beide Salze bilden kleine Nadeln, scheinen bei gewöhnlicher Temperatur in gut verschlossenen Gefäßen beliebig lange haltbar zu sein, verflüchtigen sich aber im Exsiccator selbst über Phosphorpentoxyd ziemlich rasch, doch lösen sie sich merkwürdigerweise beim Einwerfen in Wasser ohne Zischen nur langsam.

Analysiert wurden nur diejenigen Salze, die zufolge ihrer Indifferenz gegen Permanganat-Lösung kein Nitrosyl-perchlorat enthielten. Daß bisweilen nicht genau stimmende Zahlen erhalten wurden, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Salze trotz Abpressen auf Ton nicht völlig von der anhaftenden überschüssigen flüssigen Säure befreit werden konnten, vielleicht auch darauf, daß sie etwas durch Anziehung von Wasser entstandenes Oxonium-perchlorat enthielten.

Nitronium-dipерchlorat, $H_3Cl_2NO_{11}$.

Bei der ersten Darstellung und Analyse wurde die gesamte Menge des festen Salzes (2.749 g) in Wasser gelöst, die Gesamtsäure titriert und in aliquoten Teilen der eingengten Lösung die Salpetersäure nitrometrisch nach Lunge, die Perchlorsäure nach Carius bestimmt — und diese Mengen auf die des ursprünglichen Salzes umgerechnet.

2.749 g Sbst.: 2.085 g ClO_4H , 0.6141 g NO_3H .

Ber. ClO_4H 76.13, NO_3H 23.88. Gef. ClO_4H 75.85, NO_3H 22.34.

Die Analysen eines aus Perchlorsäure umkrystallisierten und dann auf Ton abgepreßten Salzes wurden auf Stickstoff berechnet:

0.4216 g Sbst.: 36.95 ccm NO (18°, 765.5 mm). — 0.1311 g Sbst.: 10.40 ccm NO (19°, 750 mm).

Ber. N 5.31. Gef. N 5.18, 5.07.

Analyse durch Titration. 0.3339 g Sbst.: Gef. 0.3362 g. Ber. H 1.14. Gef. H 1.14.

Das Dipерchlorat beginnt schon von etwa 55° an zusammenzusintern und schmilzt bei 130° unter allmählicher Zersetzung, die über 160° lebhaft, aber nie explosionsartig wird.

Nitronium-monoperchlorat, H_2ClNO_7 , kann rein nur durch Umkrystallisieren aus Salpetersäure gewonnen werden.

0.4373 g Sbst.: 64.5 ccm NO (19°, 761 mm). — 0.02122 g Sbst.: 31.3 ccm NO (18°, 764 mm). — 0.1394 g Sbst.: 21.8 ccm NO (18°, 747 mm).

Ber. N 8.59. Gef. N 8.64, 8.60, 9.00.

Analyse durch Titration. 0.6101 g Sbst.: Gef. 0.6206 g. Ber. H 1.22. Gef. H 1.24.

Die etwas zu hohen Werte sind durch noch anhaftende Salpetersäure bedingt. Salze, die nicht aus Salpetersäure umkristallisiert worden waren, erwiesen sich meist als Gemische von Mono- und Di-perchlorat, wie folgende Chlor-Bestimmungen ergaben:

Ber. Cl für H_2ClNO_7 : 21.67, für $H_2Cl_2NO_{11}$: 26.87. — Gef. Cl 24.36, 25.45, 23.26.

Das reine Monoperchlorat zersetzt sich erst von 130^0 an langsam, ohne zu schmelzen und ohne zu explodieren.

Nitronium-pyrosulfat, $H_3O_{10}S_2N$,

von R. Weber durch Einleiten von „wasserfreier Schwefelsäure“ (d. i. Schwefeltrioxyd) in möglichst konzentrierte Salpetersäure erhalten, ist von ihm so gut charakterisiert worden, daß nur noch hervorzuheben ist, daß auch dieses Nitroniumsalz unter starker Wärmeentwicklung entsteht.

Daß Nitronium-sulfate $HSO_4[(HO)_2NO]$ oder $(HSO_4)_2[(HO)_3N]$ bisher nicht isoliert werden konnten, liegt wohl daran, daß die Schwefelsäure bereits so schwach ist, daß die Nitronium-sulfate nur in Lösung von überschüssiger Schwefelsäure bestehen. Dafür sind aber diese Lösungen besonders geeignet, das Nitronium-Kation optisch und elektrochemisch genau zu charakterisieren. Seine schwache Lichtabsorption ist schon auf Tafel II veranschaulicht worden. Sodann weisen die Molekulargewichte und Leitfähigkeitswerte darauf hin, daß in überschüssiger Schwefelsäure das Salz $(HSO_4)_2[(HO)_3N]$ und nicht das Salz $HSO_4[(HO)_2NO]$ enthalten ist. Die anomalen Werte, die ich und später Hr. Dr. F. Bergius²⁶⁾ fanden, erhalten damit erst jetzt ihre wahre Bedeutung. Zur richtigen Beurteilung der hier nicht wieder angeführten Werte der Molekulargewichte sei daran erinnert, daß alle binären Elektrolyte in SO_4H_2 bei den üblichen Konzentrationen trotz fast vollständiger Ionisation nicht, wie zu erwarten wäre, rund 50%, sondern aus noch unerklärter Ursache im Mittel über 60% der berechneten Werte ergeben, daß aber ternäre Elektrolyte wie $Ba(SO_4H)_2$ etwa mit der Hälfte des normalen Wertes auftreten, während die stärksten Carbonsäuren, Trichlor-essigsäure und Oxalsäure in Schwefelsäure normale Werte zeigen, also garnicht ionisiert sind. 99-proz. Salpetersäure ergab dagegen 45.4 bis 40.0% des berechneten Molekulargewichts; und fast derselbe Wert ergab sich aus den Molekulargewichts-Bestimmungen des Salpeters, nach Abzug der Werte des durch Massenwirkung total in Salpetersäure und saures Kaliumsulfat umgewandelten Kaliumsalzes. Noch deutlicher zeigt sich dasselbe an den Leitfähigkeitswerten. Auch hier leiten die Lösungen der Salpetersäure etwa noch einmal so gut als die des sauren Kaliumsulfats von gleicher Konzentration, während Trichlor-essigsäure und Oxalsäure als Nicht-Elektrolyte gar nicht, und die allerdings wasserhaltigen Sulfonsäuren auch sehr viel schwächer leiten.

Salpetersäure ca. 99-proz. in 100-proz. SO_4H_2 .

k	0.00476	0.01604	0.01604	0.01939	0.2382
Δ	178.8	166.1	147.8	137.7	132.9.

Außerdem ist der Einfluß der Verdünnung hier sehr groß, während die Leitfähigkeit der als saure Sulfate gelösten binären Elektrolyte sich innerhalb ähnlicher Konzentrationsveränderungen nur sehr wenig ändert.

²⁶⁾ Ph. Ch. 72, 349 [1910].

Versuche zum elektrolytischen Nachweis des Nitronium-Kations sind bereits unternommen worden, und zwar durch Elektrolyse der Lösungen von Salpetersäure in Schwefelsäure, wobei die Salpetersäure zur Kathode wandern sollte. Allein diese Versuche sind vorläufig erfolglos geblieben, da nur die Schwefelsäure zersetzt wurde, — vermutlich weil die Zersetzungsspannung des in der Schwefelsäure enthaltenen Sulfurylium-sulfats geringer ist als die des Nitronium-sulfats.

179. W. H. F. Kuhlmann: Bemerkungen zur Veröffentlichung von Friedrich Holtz und W. H. F. Kuhlmann: Die Ultrawage¹⁾.

(Eingegangen am 6. März 1925.)

In der genannten Veröffentlichung, die zwar meinen Namen trägt, an deren Abfassung und Durchsicht mich zu beteiligen ich aber damals durch völlige Erschöpfung und Überarbeitung außerstande war, hat Hr. Friedrich Holtz schon in den ersten Sätzen Unrichtigkeiten zum Ausdruck gebracht, die von meiner Seite nicht unwidersprochen bleiben können.

Es ist unrichtig, zu sagen, daß die Wägungsgenauigkeit von ± 0.001 mg bei mikroanalytischen Arbeiten unter Verwendung meiner mikrochemischen Wage — sie wird dort Mikrowage genannt — nur eine Forderung sei. Im Gegenteil! Die Tatsache, daß sie diese Genauigkeit leistet, veranlaßte F. Pregl, die quantitative organische Mikroanalyse nach dieser Grenze der Leistungsfähigkeit einzurichten. Damit steht im vollsten Einklang vielhundertfältige Erfahrung von ausgebildeten Mikroanalytikern in den verschiedensten Laboratorien der ganzen Welt. Wenn daher Hr. Holtz behauptet, daß eine Genauigkeit von fünf Mikrogrammen (0.005 mg) nur von geübten Mikroanalytikern erhalten wird und Wägefehler von Hundertstel Milligrammen recht häufig zu finden seien, so kann sich dies nur auf Beobachtungen von Ungeübten beziehen, die die Wägungsregeln Pregls nicht beobachten, oder auf die Verwendung eines Instrumentes, welches rohe Behandlung oder jahrelange, starke Inanspruchnahme schweren Schaden erlitten hat. Auch will ich feststellen, daß Hr. Holtz keine besondere Beteiligung an der Konstruktion der Ultrawage zukommt; wohl aber habe ich seinem Wunsche, sie zu beschreiben, willfahrt.

An die Konstruktion der Ultrawage bin ich deshalb gegangen, weil mich rein physikalische Betrachtungen veranlaßt haben, zu untersuchen, ob es möglich sei, über die früher genannte Empfindlichkeit meiner mikrochemischen Wage um eine Zehnerpotenz hinaus zu gehen; dabei folgte ich auch Jahre zurückliegenden Anregungen von anderer Seite.

¹⁾ B. 58, 266—268 [1925].