

2. Ovalbumin (Kahlbaum).

Höhe der ungeklärten Schichten (ursprüngliche Höhe 250 mm) nach:						
15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.			
149	108	94	86	} Dies entspricht nach der zugehörigen Eichkurve (Fig. 4) den Werten:		
167	122	102	92			
203	163	136	114			
nach 15 Min. (%)	30 Min. (%)	45 Min. (%)	60 Min. (%)	Mittelwert der letzten 3 Best. (%)	gegeben (%)	Fehler (%)
0.036	0.036	0.035	0.035	0.0355	0.0375	-4.7
0.0245	0.023	0.025	0.025	0.0246	0.025	-1.6
0.012	0.012	0.0125	0.012	0.0121	0.0125	-3

346. A. Hantzsch:

Über die Konstitution der homogenen Säuren.

(Eingegangen am 9. August 1927.)

Bekanntlich haben sich mit den Fortschritten der Chemie auch die Ansichten über die Natur der Säuren so verändert, daß im Wechsel der ihnen beigelegten Formeln auch der Wechsel der chemischen Theorien am deutlichsten zum Ausdruck kommt. Auf Grund ihrer einfachsten empirischen Definition als Verbindungen des Wasserstoffs, die bei dessen Substitution durch Metalle in Salze übergehen, sind — zunächst für die Sauerstoffsäuren — die bekannten Formeln der Radikaltheorie, der Typentheorie und sodann der Strukturtheorie abgeleitet worden. Nach der letzteren sind die „sauren“ Wasserstoffatome an ein einziges bestimmtes Sauerstoffatom in Form von Hydroxyl fixiert. Im gewissen Gegensatz hierzu sind die Säuren hierauf nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation zufolge ihres elektrochemischen Verhaltens definiert worden als Verbindungen, die in wäßriger Lösung als gemeinsames Kation H-Ion abspalten.

Der Widerspruch zwischen den Definitionen der Strukturchemie und der Dissoziationstheorie, daß die Säuren, obgleich sie strukturell Hydroxylverbindungen, z. B. von den Typen X.OH, OX.OH, O₂X.OH und O₃X.OH sind, dennoch als Elektrolyte in wäßriger Lösung in H-Ion und die Säure-Ionen XO', XO₂', XO₃' und XO₄' dissoziieren, ist von Alfred Werner mit Hilfe seiner Koordinationslehre und des Begriffs der ionogenen Bindung durch seine Komplexformeln der Sauerstoffsäuren anscheinend gelöst worden, und zwar zu Gunsten der Dissoziationstheorie. Denn nach seinen wohl allgemein angenommenen Komplexformeln, z. B. [ClO₄]H, [NO₃]H, [SO₄]H₂ usw., sind die Säuren Elektrolyte mit ionogen gebundenen Wasserstoffatomen, die in wäßriger Lösung in H-Ionen und komplexe Säure-Anionen zerfallen. So kommt also auch diese Theorie in ihren charakteristischen Formeln für die Säuren zum Ausdruck, und so ist nach dieser zur Zeit noch herrschenden Auffassung bekanntlich von Wilh. Ostwald versucht worden, die Stärke der Säuren oder ihren Aciditätsgrad zahlenmäßig durch Er-

mittlung der Konzentration ihrer H-Ionen in wäßrigen Lösungen zu bestimmen, und zwar mit Erfolg für die schwachen Säuren, jedoch ohne Erfolg für die starken Säuren. Diese letztere Tatsache kommt bekanntlich in dem Versagen von Wilhelm Ostwalds Verdünnungsgesetz für die mittelstarken und starken Säuren zum Ausdruck. Nach meinen Veröffentlichungen¹⁾ ist diese Anomalie rein chemisch dadurch zu erklären, daß in den Formulierungen der Dissoziationstheorie und aller anderen rein physikalischen Theorien die chemische Wirkung des „Lösungsmittels“ Wasser nicht berücksichtigt worden ist, während nach K. Schäfers und meinen Untersuchungen in Wasser alle Säuren partiell, die starken aber schon bei geringer Verdünnung fast vollständig als Hydroxoniumsalze gelöst und deshalb fast gleich stark dissoziiert sind. Tatsächlich sind aber auch nach meinen Untersuchungen²⁾ gerade die in wäßriger Lösung „stärksten“ Säuren in nicht-ionisierenden Lösungsmitteln sehr verschieden stark. Danach wird ihre Acidität auf chemischer Grundlage bestimmt durch ihre verschiedene Tendenz zur Salzbildung (z. B. gegenüber Indicatoren), und zwar für die stärksten Säuren, nach Abnahme ihres Aciditätsgrades geordnet, in der Reihenfolge $\text{ClO}_4\text{H} > \text{BrH} > \text{ClH} > \text{NO}_3\text{H} > \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Allein mit den für diese Sauerstoffsäuren von A. Werner aufgestellten Komplexformeln war eine von K. Schäfer entdeckte Tatsache³⁾ nicht vereinbar: Die homogene Salpetersäure ist optisch sehr ähnlich ihren Estern $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$, aber völlig verschieden von ihren Alkalisalzen; sie wird mit diesen aber in wäßriger Lösung von größerer Verdünnung optisch identisch. Diese Tatsache konnte ohne Rücksicht auf die chemische Wirkung des Wassers nur durch die Annahme zweier verschiedener Formen der Säure, der ester-ähnlichen Pseudo-salpetersäure $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{OH}$ und der salz-ähnlich konstituierten echten Salpetersäure $[\text{NO}_3]\text{H}$ erklärt werden. Analog erwies sich die sehr schwache unterchlorige Säure wegen ihrer großen optischen Ähnlichkeit mit ihrem Ester $\text{Cl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ als Pseudosäure $\text{Cl} \cdot \text{OH}$, ihre optisch völlig verschiedenen Alkalisalze dagegen gemäß der Komplexformel $[\text{ClO}]\text{Me}$ als Derivate der hypothetischen echten Säure. Durch Übertragung dieser Verhältnisse auf die Carbonsäuren wurde alsdann, trotz mancher Unstimmigkeiten, die Trichlor-essigsäure deshalb, weil sie in Hexan-Lösung ihren Salzen optisch viel ähnlicher ist, als ihren Estern, von mir für eine echte Säure $[\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2]\text{H}$ gehalten, in Unterschied zur Essigsäure, die im flüssigen Zustande als ein Gleichgewicht von über 99% Pseudo-essigsäure (Acetylalkohol) $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<=} \\ \text{OH} \end{array}$ mit nur Bruchteilen eines Prozents von echter Essigsäure $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2]\text{H}$ gegen Indicatoren und Diazo-essigester reagiert. Die übrigen starken Säuren, die leider sich im Unterschied zur Salpetersäure meist wegen ihrer Durchlässigkeit im Ultraviolett der optischen Analyse und damit dem Vergleich mit ihren Estern und Salzen entzogen, also die Alkylsulfonsäuren, die Schwefelsäure und die Perchlorsäure, wurden dagegen nach obigen Formulierungen A. Werners noch als echte Säuren mit ionogen gebundenen Wasserstoff angesehen. Hiernach wäre aber ein

1) Ztschr. Elektrochem. **24**, 201 [1918], **29**, 221 [1923], **30**, 194 und 397 [1924], **31**, 167 und 455 [1925]; B. **52**, 1544 [1919], **58**, 612 und 941 [1925], **59**, 1096 [1926].

2) Ztschr. Elektrochem. **30** u. **31**, loc. cit.

3) Ztschr. anorgan. Chem. **97**, 285, **98**, 70 [1916].

prinzipieller Gegensatz zwischen ihnen und der hydroxyl-haltigen Pseudosalpetersäure vorhanden, also die Existenz zweier konstitutiv verschiedener Klassen von Säuren anzunehmen.

Ein weiterer Fortschritt auf diesem Gebiete ergab sich durch meine Untersuchungen über die Halogenwasserstoffe, besonders von Brom- und Jodwasserstoff⁴⁾. Diese Säuren erwiesen sich durch ihre große physikalische, besonders optische Ähnlichkeit mit den betr. Alkylhaloiden als deren anorganische Homologe, also als homöopolare Stoffe, die jedoch in wäßrigen (aber zum Teil auch in alkoholischen und sogar ätherischen Lösungen) optisch identisch mit den zugehörigen Lösungen ihrer Alkali- und Ammoniumsalze, also zu heteropolaren, salzartigen Elektrolyten werden. Hiernach erwiesen sich auch diese Halogenwasserstoffe wie die Salpetersäure als Pseudosäuren, und ihre Veränderungen durch Wasser konnten hier nur durch die einzige Annahme erklärt werden, daß dieses „Lösungsmittel“ chemisch als ein Basen-anhydrid wie Ammoniak reagiert, daß sich also durch Addition an den sauren Wasserstoff primär die den Ammoniumsalzen $X[H_4N]$ formell analogen Hydroxoniumsalze $X[H_3O]$ bilden, die sich von ersteren allerdings durch viel größere Unbeständigkeit unterscheiden. Damit wurde es aber immer wahrscheinlicher, daß auch alle übrigen Säuren hydroxyl-haltige Pseudosäuren sind, daß also echte Säuren von A. Werners Komplexformeln überhaupt nicht existieren. So war schon von mir nachgewiesen worden, daß alle sauren Salze wegen ihrer Indifferenz gegen Diazo-essigester und Indicatoren im festen Zustande nicht „sauer“ sind, sondern erst in wäßriger Lösung sauer werden; was von mir bereits als „Tendenz zur Vernichtung des ionogen gebundenen Wasserstoffs“ bezeichnet wurde. Dieselbe Inaktivität zeigte auch die nächst der Trichlor-essigsäure stärkste Carbonsäure im homogenen Zustande, die Oxalsäure, die also im festen Zustand ebenfalls eine „Pseudosäure“ ist. Nach neueren Untersuchungen mit Dr. D. Karvé gilt dasselbe für die homogene selenige Säure⁵⁾, sowie nach Versuchen mit Dr. E. Soldmann⁶⁾ für alle Säuren des Phosphors und Arsens, insbesondere auch für die unterphosphorige Säure und die Phenyl-phosphonsäure, $C_6H_5.PO_3H_2$, obgleich die beiden letzteren in wäßrigen Lösungen sehr stark sind. Nachdem nun auch von mir und Dr. W. Bucerius die Dithio-carbonsäuren als monomolare, ester-ähnliche Pseudosäuren erkannt wurden⁷⁾, konnte schon danach die einzige, optisch nicht direkt als Pseudosäure nachweisbare starke Carbonsäure, die Trichlor-essigsäure, trotz deren großer optischer Ähnlichkeit mit ihren Alkalisalzen $[CCl_3.CO_2]Me$, schwerlich eine echte Säure $[CCl_3.CO_2]H$, sondern auch eine Pseudosäure sein, deren übliche Strukturformel $CCl_3.CO.OH$ allerdings zufolge einer später folgenden Entwicklung noch zu modifizieren ist.

Betrachten wir hiernach systematisch zunächst die einbasischen Sauerstoffsäuren, die auf ein „ionisierbares“ Wasserstoffatom im Maximum eine von eins bis vier steigende Zahl von Sauerstoffatomen enthalten, und nach ihrer wachsenden Stärke in der Reihenfolge XOH , XO_2H , XO_3H und XO_4H , so sind von ihnen sicher Pseudosäuren alle Säuren vom Typus XOH , da schon diejenige, in der X das negativste einwertige Element bedeutet, also die unterchlorige Säure, eine solche ist, da sie nach K. Schäfer optisch mit ihren

⁴⁾ B. 58, 612 u. 941 [1925].

⁵⁾ D. Karvé, Dissertat., Leipzig 1924.

⁶⁾ E. Soldmann, Dissertat., Leipzig 1924.

⁷⁾ B. 59, 793 [1926].

Estern fast identisch ist und ihre Salze sehr verschieden absorbieren. Dasselbe gilt nach obigem für alle Säuren vom Typus RO_2H , also für die Carbonsäuren und die Thio-carbonsäuren, für die unterphosphorige Säure $\text{HPO}(\text{OH})$, und natürlich auch für alle Säuren, die wie selenige Säure $\text{OSe}(\text{OH})_2$ und phosphorige Säure $\text{HPO}(\text{OH})_2$, schon deshalb schwächer sind, weil sie auf zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome nur drei (statt vier) Sauerstoffatome enthalten, sowie für die von ihnen ableitbaren organischen Säuren.

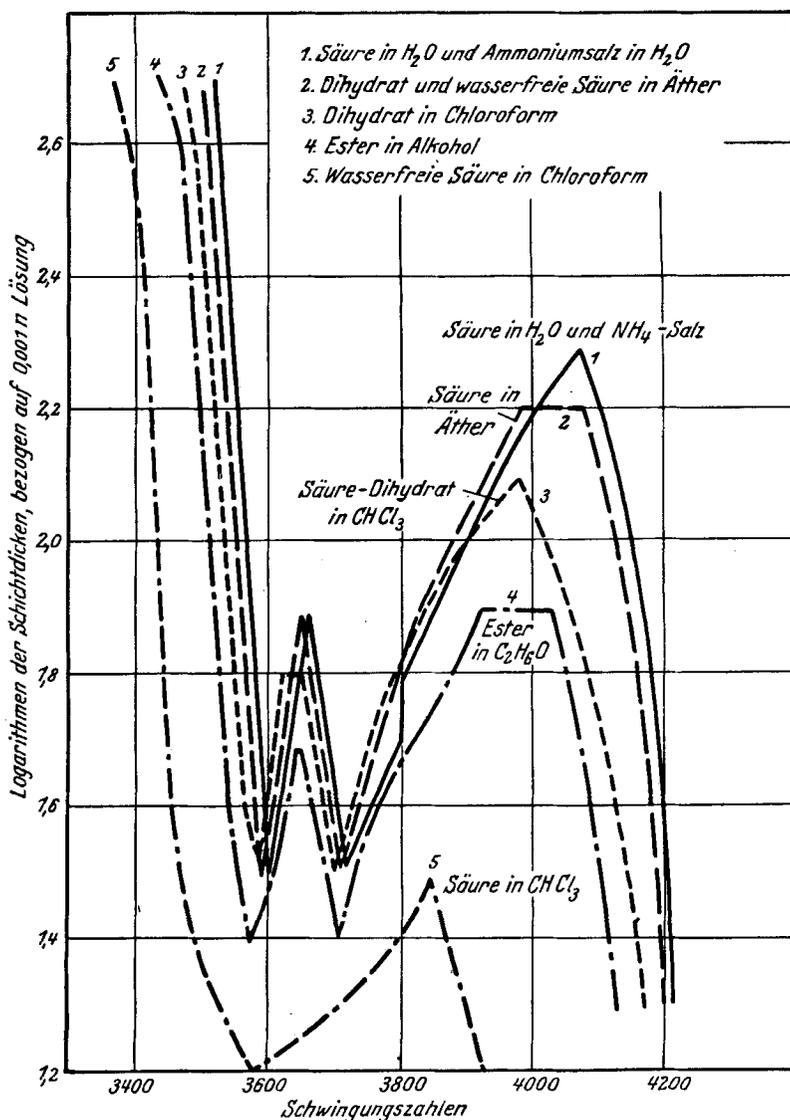
Von den noch stärkeren Säuren vom Typus RO_3H ist die Salpetersäure sicher eine Pseudosäure. Aber nach der sogleich zu behandelnden, mit Dr. G. v. Frank ausgeführten Arbeit⁶⁾ sind auch die Sulfonsäuren nicht echte Säuren $[\text{R}.\text{SO}_3]\text{H}$, sondern stark assoziierte Pseudosäuren $\text{R}.\text{SO}_2.\text{OH}$. Freilich ließen sich die für diesen Nachweis erforderlichen optischen Versuche an den einfachsten aliphatischen Repräsentanten, z. B. an der Äthylsulfonsäure, wegen der Durchlässigkeit der Säure und ihrer Salze in Wasser und auch in konz. Schwefelsäure nicht anstellen. Auch mußte wegen der minimalen Löslichkeit der meisten aromatischen Sulfonsäuren in nicht-ionisierenden Medien statt der Benzol-sulfonsäure, die in Chloroform lösliche Tetralin-2-sulfonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}.\text{SO}_2\text{OH}$, mit ihren Alkalisalzen und ihrem Äthylester optisch mit Erfolg verglichen werden. Statt der wasser-freien, öligen Säure wurde deren gut krystallisierendes Dihydrat aus dem Bariumsalz dargestellt, das mittels Bariumchlorids aus dem in kaltem Wasser schwer-löslichen, durch öftere Umkrystallisation von dem Salz der isomeren Tetralin-1-sulfonsäure befreiten Ammoniumsalz erhalten wurde⁹⁾. Durch Zugabe von reinem, sublimiertem Phosphorpentoxyd zu den nicht-wäßrigen Lösungen des Dihydrats konnten alsdann Lösungen der absoluten Säure in diesen Medien gewonnen werden. Der noch nicht bekannte Äthylester wurde aus dem aus Äther umkrystallisierten Sulfochlorid erhalten und zwar durch mehrtägiges Stehenlassen seiner alkoholischen Lösung, Ausfällen des gebildeten Esters mit Eiswasser, Ausschütteln mit Äther, Waschen mit Bicarbonat und Destillation unter vermindertem Druck. Das so erhaltene, noch unreine Produkt vom Sdp. 205° bei 15 mm war ein dickflüssiges Öl, das durch Ausfrieren, Abpressen der erstarrten Masse, Auswaschen und Umkrystallisation aus Petroläther den reinen Ester vom Schmp. 35° ergab. Die Absorptionskurven von Säure, Salz und Ester in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt Tafel I. Obgleich hier die optischen Veränderungen der Sulfonsäure-Gruppe durch den Übergang in Salze und Ester durch die starke Absorption des Tetrahydro-naphthalin-Restes abgeschwächt sind, absorbieren doch auch hier die Alkalisalze mit ionogener Bindung $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}.\text{SO}_3]\text{Me}$ deutlich anders als der Ester $\text{C}_{10}\text{H}_{11}.\text{SO}_2.\text{OC}_2\text{H}_5$, und zwar, wie die Salze der Carbonsäuren, schwächer. In wäßriger Lösung ist die Sulfonsäure dagegen, im Unterschied zu den schwächeren Carbonsäuren, als sehr starke Säure erwartungsgemäß optisch mit dem Ammoniumsalz identisch, also vollständig als Hydroxoniumsalz $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}.\text{SO}_3][\text{H}_3\text{O}]$ oder allgemeiner $\text{C}_{10}\text{H}_{11}.\text{SO}_3[\text{H}(\text{OH}_2)_n]$ gelöst. So wird auch ihr krystallisiertes Dihydrat wie das Monohydrat der Perchlorsäure $\text{ClO}_4[\text{H}(\text{OH}_2)]$ das Oxoniumsalz $\text{C}_{10}\text{H}_{11}.\text{SO}_3[\text{H}(\text{OH}_2)]$ sein. Und da nicht nur das Dihydrat, sondern auch die wasser-freie Säure in Äther optisch viel ähnlicher der Lösung ihrer Salze, als der ihres Esters ist, ist sie darin auch überwiegend als Diäthylxoniumsalz $\text{C}_{10}\text{H}_{11}.\text{SO}_3[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ und nur

⁶⁾ Dissertat., Leipzig 1924.

⁹⁾ G. Schroeter, A. **426**, 83 [1922].

untergeordnet als das von der Pseudosäure ableitbare, und deshalb ester-ähnliche Ätherat $C_{10}H_{11}.SO_2.OH...O(C_2H_5)_2$ enthalten. Dagegen ist das Dihydrat in der Chloroform-Lösung, weil diese dem Ester optisch ähnlicher

Tafel I.
Tetralin-2-sulfonsäure, Salze und Ester.



ist, durch partiellen Wasser-Verlust bereits teilweise in die wasser-freie Säure übergegangen. Bemerkenswert ist aber, daß die völlig entwässerte Chloroform-Lösung der absoluten Säure viel stärker absorbiert als die des Esters, und sogar

im Unterschied von allen übrigen Lösungen nur noch ein einziges Band aufweist. Diese Eigentümlichkeit wird dadurch hervorgerufen, daß die Sulfonsäuren als Derivate der sehr stark assoziierten Schwefelsäure, und auch wegen ihrer sehr hoch liegenden, kaum exakt zu bestimmenden Schmelz- und Siedepunkte sehr stark assoziiert sind, und daß, wie nachfolgend gezeigt werden wird, die Lichtabsorption durch Assoziation sehr verstärkt wird.

Aus obigen Messungen folgt: Die Sulfonsäuren sind, da sie in ätherischer Lösung nicht wie die Salpetersäure als ester-ähnlich absorbierende Ätherate $R \cdot SO_2 \cdot OH \cdot \cdot O(C_2H_5)_2$, sondern ähnlich wie Bromwasserstoff als salz-ähnlich absorbierende Oxoniumsalze $R \cdot SO_3[HO(C_2H_5)_2]$ gelöst sind, stärkere Säuren als die Salpetersäure. Da aber die ätherische Lösung nicht wie die von BrH , praktisch mit der Salzlösung optisch identisch ist, sondern doch merklich der Esterlösung zuneigt, sind sie zwar überwiegend als Salz, untergeordnet aber doch auch als Ätherat gelöst, und danach doch etwas schwächer, als Bromwasserstoff. Hiernach gilt, unter Berücksichtigung meiner früheren Aciditäts-Bestimmungen, für die stärksten Säuren, die nach der Dissoziationstheorie, weil sie in Wasser fast gleich stark dissoziiert sind, auch fast gleich stark wären, die Reihenfolge



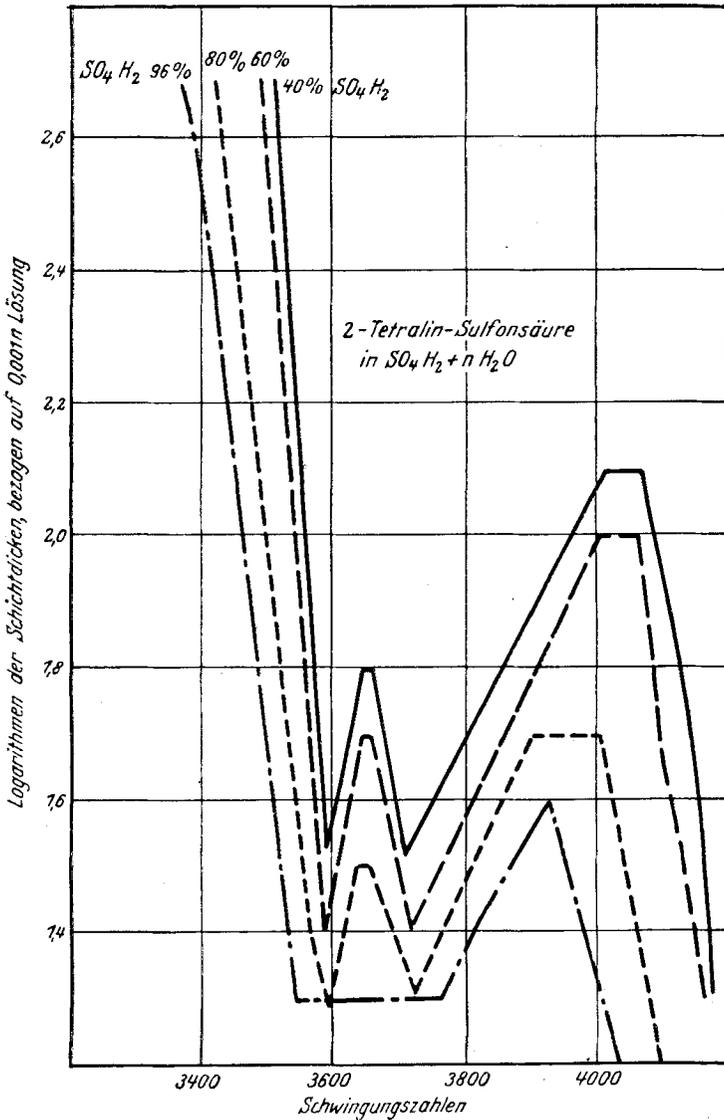
Die Sulfonsäuren sind aber auch, da sie in chemisch indifferenten Lösungsmitteln, wie Chloroform, nicht wie ihre Salze absorbieren, wie die Salpetersäure, die Trichlor-essigsäure und die Halogenwasserstoffe keine echten Säuren $[R \cdot SO_3]H$, wie denn auch mit Hilfe dieser Komplexformel ihre starke Assoziation kaum zu formulieren wäre, sondern assoziierte Pseudosäuren $R \cdot SO_2 \cdot OH$, also Hydroxylderivate, die danach wie fast alle organischen Hydroxyverbindungen, die Tendenz zur Assoziation vom Wasser geerbt haben.

Das auf Tafel II veranschaulichte optische Verhalten der Tetralin-2-sulfonsäure in 40–96-proz. Schwefelsäure, wonach sie in 40-proz. Säure so schwach wie ihre Salze, aber mit abnehmendem Wasser-Gehalt schließlich fast gleich stark wie in Chloroform-Lösung absorbiert, erklärt sich hiernach einfach: In wasser-reichen Lösungen ist sie noch als das Hydroxoniumsalz gelöst, das durch die verd. Schwefelsäure deshalb nicht zersetzt wird, weil diese selbst darin als Hydroxoniumsalz vorhanden ist; mit Abnahme des Wasser-Gehaltes wird aber durch die überschüssige Schwefelsäure aus dem Dihydrat immer mehr freie Tetralin-sulfonsäure gebildet, die sich weiterhin wie in Chloroform-Lösung assoziiert, aber doch in 96-proz. Schwefelsäure begreiflicher Weise noch nicht so stark, als in wasser-freiem Chloroform.

Die übrigen Säuren von der allgemeinen Formel XO_3H eignen sich entweder wegen ihrer Unbeständigkeit oder wegen ihrer Unlöslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln, sowie auch wegen der Schwierigkeit, sie zu esterifizieren, leider nicht für systematische optische Untersuchungen. Doch zeigen auch sie, soweit festzustellen, stets die Eigentümlichkeiten der Hydroxyverbindungen, also der Pseudosäuren. So ist z. B. die Assoziation der Jodsäure so stark, daß ihr bekanntlich deshalb sogar die Formel $J_2O_6H_2$ zugeteilt wird. Und die nach ihrer empirischen Formel PO_3H auch hierher gehörige Metaphosphorsäure ist, zufolge des Verhaltens ihrer Salze, trimolar und nimmt deshalb eine Sonderstellung ein. Da aber alle diese Säuren vom Typus XO_3H nicht stärker als die Salpetersäure und die Sulfonsäuren

sind, werden auch sie und damit alle Säuren dieses Typus keine echten Säuren $[XO_3]H$, sondern mehr oder minder stark assoziierte Pseudosäuren $[XO_2.OH]_n$ sein.

Tafel II.
Tetralin-2-sulfonsäure in $SO_4H_2 + nH_2O$.



Wir kommen nunmehr zu den sauerstoff-reichsten Säuren vom Typus XO_4H . Von dieser wenig zahlreichen Gruppe wäre nur die Perchlorsäure wegen ihrer günstigen Löslichkeits-Verhältnisse zur Untersuchung geeignet, ist aber wegen ihrer völligen Durchlässigkeit im Ultraviolett der optischen

Analyse und dem Vergleich mit ihren auch nicht absorbierenden Salzen und Estern nicht zugänglich. Allein abgesehen davon, daß es kaum verständlich und deshalb kaum wahrscheinlich wäre, daß sie als einzige echte Säure $[\text{ClO}_4]\text{H}$ ionogen gebundenen Wasserstoff enthalten könnte, läßt sich wenigstens indirekt, nämlich auf Grund der kürzlich von Dr. H. Carlsohn und mir veröffentlichten Arbeiten¹⁰⁾ über echte Salze und Pseudosalze, schließen, daß auch sie eine „Pseudosäure“ $\text{ClO}_3\cdot\text{OH}$ ist. Denn ihr Silbersalz erinnert durch seine Leichtlöslichkeit in Äther, Benzol, Chlor-benzol und Nitro-benzol an die Ester, und durch seine von A. E. Hill nachgewiesene bimolare bis trimolare Assoziation und minimale Leitfähigkeit in diesen nicht-ionisierenden Medien an die Pseudosäuren — ist also zweifellos das Pseudosalz $\text{O}_3\text{Cl} - \text{O}\cdot\text{Ag}$, das nur wie die meisten Pseudosalze durch Addition von Wasser in ein Aquosalz übergeht, das sich als echtes Salz ionisiert und wohl der Formel $[\text{Ag}(\text{OH}_2)_4][\text{ClO}_4]$ entspricht, die der des isolierten Pyridin-Salzes $[\text{Ag}(\text{Py}_4)][\text{ClO}_4]$ analog ist.

Daß die Perchlorsäure danach der Hydroxylformel $\text{O}_3\text{Cl}\cdot\text{OH}$ entspricht, läßt sich auch daraus folgern, daß sie wegen ihres hohen Siedepunktes ähnlich wie die Salpetersäure als Hydroxylverbindung assoziiert ist. Allerdings läßt sich dies nicht, wie bei der Salpetersäure und anderen assoziierten Säuren, daraus folgern, daß deren Siedepunkte höher liegen, als die ihrer Methylester, da der Siedepunkt der Perchlorsäure nur unter Minderdruck und der ihres Methylesters wegen dessen Explosibilität überhaupt nicht bestimmt worden ist. Allein der Siedepunkt der Perchlorsäure bei 18 mm von 110° liegt etwa um soviel höher, als der der dimolaren Salpetersäure (35° bei 20 mm), wie es etwa der Differenz der Molekulargewichte ($\text{ClO}_4\text{H} = 100.5$, $\text{NO}_3\text{H} = 63$) entspricht. Noch deutlicher zeigt sich die Assoziation der Perchlorsäure an durch Vergleich mit ihrem Anhydrid vom Sdp. 85° ; denn da sich der Siedepunkt von ClO_4H bei 760 mm durch Extrapolation auf etwa 130° schätzen läßt, jedenfalls aber erheblich über 85° liegt, so ist auch diese anscheinende Anomalie, daß Cl_2O_7 vom Mol.-Gewicht 183 tiefer siedet, als ClO_4H vom Mol.-Gewicht 100.5 nur darauf zurückzuführen, daß die Säure mindestens dimolar assoziiert ist.

Die Permangansäure, MnO_4H , die bekanntlich der Perchlorsäure in vielen Beziehungen nahe steht, entzieht sich leider ebenfalls, aber aus anderen Gründen, des optischen Vergleichs mit ihren Salzen und Estern. Erstens deshalb, weil deren Ester nicht bekannt sind, und zweitens, weil alle ihre Derivate so stark sogar im sichtbaren Spektralgebiete absorbieren, daß die meist nur im Ultraviolett nachzuweisenden optischen Unterschiede zwischen Säuren und ihren Salzen von der enormen Absorption des Komplexes MnO_4 überdeckt werden würden.

Die Perjodsäure, JO_4H , die von Hrn. W. Kröber nicht nur wasserfrei, sondern auch als Dihydrat JO_6H_5 untersucht wurde, ergab auch keine befriedigenden Resultate, vor allem wegen der Leichtigkeit, mit der sie sich unter Abscheidung von Jod zersetzt. Dies geschieht schon bei den vergeblichen Versuchen zur Darstellung des noch unbekanntem Esters aus dem Monosilbersalz und homogenem Jodmethyl, wobei sich zwar Jodsilber, gleichzeitig aber auch Jod bildet, während Lösungen von Jodmethyl überhaupt kaum reagieren. Natürlich wird Diazo-essigester durch die festen Säuren sehr

¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **160**, 5 [1927].

lebhaft, und auch durch die gesättigte, etwa 0.03-n. Lösung in Eisessig und die etwa 0.05-n. Lösung in Essigsäure-anhydrid zersetzt — aber ebenfalls unter gleichzeitiger Bräunung durch Jod. Dagegen sind die nur sehr verdünnt herstellbaren Lösungen in absol. Alkohol und Äther, die sich übrigens auch schon beim Kochen bräunen, inaktiv gegen den Diazo-ester. Nach alledem ist also Perjodsäure sowohl gegen die Erwartung viel unbeständiger, aber vor allem auch viel schwächer als Perchlorsäure, da letztere unter allen Bedingungen „aktiv“ bleibt. Damit stimmt auch überein, daß wasser-freie Perjodsäure mit absoluter Salpetersäure kein „Nitroniumperjodat“ $[\text{ON}(\text{OH}_2)]\text{JO}_4$ zu bilden vermag, sondern unverändert bleibt.

Die sauerstoff-reichsten Säuren von der Formel XO_5H kommen als Derivate des Hydroperoxyds entsprechend ihrer Strukturformel $\text{O}_3\text{X}-\text{O}-\text{OH}$ hier nicht in Betracht. Der anscheinende Widerspruch, daß sie schwächer sind, als die sauerstoff-ärmeren Säuren vom Typus XO_4H und XO_3H , erledigt sich folgendermaßen: Während in den Hydroxoniumsalzen der beiden letzteren alle drei Wasserstoffatome sich gleichartig in der Bindungssphäre von drei Sauerstoffatomen befinden, gemäß der Formel $[\text{XO}_3] \text{:::} [\text{H}_3\text{O}]$ sind diese Affinitätswirkungen in den Hydroxoniumsalzen der Persäuren von der Formel $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{OXO}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right] [\text{H}_3\text{O}]$ wegen der größeren Entfernung zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffatomen abgeschwächt. Dadurch wird ihre Salzbildungs-Tendenz, d. i. ihre Acidität, geringer. So ist deshalb auch SO_5H_2 schwächer als SO_4H_2 und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_3\text{H}$ schwächer als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist also: Alle der optischen Analyse zugänglichen „freien“ Sauerstoffsäuren haben sich als Pseudosäuren erwiesen. Für die Existenz freier echter Säuren spricht keine einzige Beobachtung. Oder mit anderen Worten: Die sauren Wasserstoffatome aller bisher untersuchten Sauerstoffsäuren sind, unabhängig von ihrer verschiedenen Acidität, als Hydroxyl-Wasserstoffatome an ein einziges Sauerstoffatom gebunden, befinden sich also nicht gemäß Alfred Werners Komplexformeln als ionogen gebundene Wasserstoffatome in zweiter Sphäre.

Die Nicht-Existenz homogener echter Sauerstoffsäuren wird aber auch indirekt bestätigt durch die Resultate der gleichfalls erst später ausführlich zu veröffentlichen, mit Dr. G. Kämmerer¹¹⁾ ausgeführten Untersuchung:

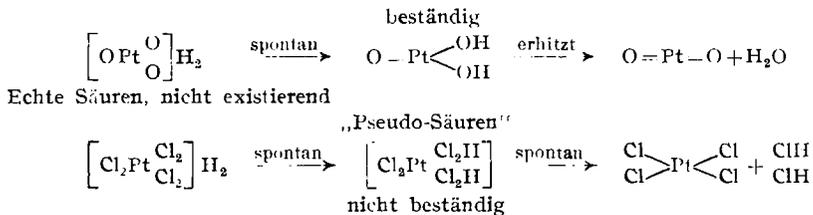
Über die Natur der Halogensäuren.

Diese Ergebnisse decken sich mit denen Ephraims, der, wie auch wir etwa gleichzeitig gefunden haben, keine wasser-freien Halogensäuren erhalten konnte¹²⁾. Um die hieraus sich ergebenden theoretischen Konsequenzen an dem stabilsten und wichtigsten Repräsentanten, nämlich an der zugleich zu den stärksten Säuren gehörenden Hexachlorplatinsäure, zu entwickeln, so ist also die freie Säure von der ihr bisher stets beigelegten empirischen Formel PtCl_6H_2 und damit natürlich auch die „echte“ Säure von der ihr nach A. Werner zuerteilten Komplexformel $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$ nicht bekannt und auch nicht existenzfähig. Isolierbar sind nur ihre Hydrate und Alkoholate, die aber, da die Säure in wäßriger Lösung sehr stark und schon bei sehr geringer Verdünnung optisch identisch mit den Lösungen ihres Natriumsalzes ist, feste Oxoniumsalze sind. Beim Versuche, sie von Wasser oder Alkohol

¹¹⁾ G. Kämmerer, Dissertat., Leipzig 1925.

¹²⁾ B. 58, 2262 [1925].

zu befreien, zerfällt sie unter allen Bedingungen spontan in Platintetrachlorid und Chlorwasserstoff. Dies bedeutet für die Theorie der Säuren: Auch echte Halogenosäuren mit ionogen gebundenem Wasserstoff bestehen nicht; aber ebensowenig bestehen die Analogen der Sauerstoff-Pseudosäuren, die freien Halogeno-Pseudosäuren, und zwar deshalb nicht, weil das einwertige Chlor sich nur an ein Wasserstoffatom, nicht aber gleichzeitig auch wie der Sauerstoff an ein anderes Element binden kann. Dies wird durch folgende Formulierung an den Säuren des Platins veranschaulicht:



Da also alle Halogeno-Pseudosäuren gemäß der Strukturlehre im „freien“ Zustand nicht existieren können, aber auch die nach A. Werners Komplexformel möglichen echten Säuren nicht existieren, so folgt -- in Übereinstimmung mit den obigen Untersuchungen über die Sauerstoffsäuren: Alle der Untersuchung bisher zugänglichen Säuren entsprechen nicht den Komplexformeln mit ionogen gebundenem Wasserstoff, oder: ionogen gebundene Wasserstoffatome, in denen der Wasserstoff als solcher wie ein metallähnliches Kation fungieren würde, bestehen überhaupt nicht; erst durch Addition von Wasser, Alkoholen, Äther, Thio-äther usw. entstehen Kationen vom Typus der Hydroxonium-Ionen. Und weiterhin folgt: Da bereits bei Abwesenheit von Wasser keine H-Ionen existieren, so existieren natürlich ebensowenig in wäßrigen Lösungen der Säuren freie H-Ionen, sondern nur Hydroxonium-Ionen.

Existenzfähig sind dagegen freie Cyanosäuren, wie Ferrocyanwasserstoff, in denen die sauren Wasserstoffatome strukturell an Stickstoff gebunden sind. Diese Säuren sind aber danach auch nicht echte Säuren, sondern Pseudosäuren. So entspricht die freie Ferrocyanwasserstoffsäure nicht der üblichen Komplexformel $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4$, sondern der Formel $[(\text{NC})_2 = \text{Fe}:::(\text{CNH})_4]$, nach welcher vier Moleküle Blausäure durch Nebenvalenzen an das Ferrocyanür angelagert sind.

Die Theorie der Säuren wird hiernach sehr vereinfacht. Solange gemäß der rein physikalischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation das Wasser nur als chemisch passives Lösungsmittel angesehen wurde, und solange noch H-Ionen in wäßriger Lösung angenommen werden und mit ihnen operiert wird, und solange damit natürlich auch die Existenz „freier Säuren“ in wäßriger Lösung angenommen wird, die danach in Säure-Ionen und Wasserstoff-Ion zerfallen sollen (was v. Halban und viele Physikochemiker noch annehmen und rein formell auch für verdünnte Lösungen vielfach zweckmäßig ist), solange hat man auch, wie zuerst bei der Salpetersäure nachgewiesen, ester-artig konstituierte Pseudosäuren und salz-artig konstituierte echte Säuren sowie „Gleichgewichtssäuren“ annehmen müssen. Da aber alle der Untersuchung zugänglichen Säuren sich als Pseudosäuren erwiesen haben, und „freie“ (homogene) echte Säuren fast sicher nicht existieren, so ist diese

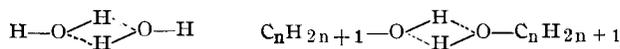
Einteilung der Säuren in zwei verschiedene Klassen gegenstandslos geworden. Denn die Bezeichnung „echte Säuren“ muß mit den ihnen bisher zuerteilten Komplexformeln deshalb verschwinden, weil statt deren nur ihre Oxoniumsalze existieren, und die Bezeichnung „Pseudosäuren“ würde deshalb irreführend wirken, weil sie zur Annahme der Existenz echter Säuren verleitet. Man wird also alle, auch die bisherigen „Pseudo-Säuren“ wieder schlechthin „Säuren“ nennen, und folgendermaßen definieren: Alle Sauerstoffsäuren sind Hydroxylverbindungen negativer Atome oder Atomkomplexe, deren Hydroxyl-Wasserstoff durch positivere Metalle unter Bildung von echten Salzen substituiert werden kann, der aber auch ungesättigte Stoffe, wie Ammoniak und Amine, sowie — was theoretisch am wichtigsten ist — sogar anscheinend neutrale Sauerstoffverbindungen und „Lösungsmittel“, wie Wasser (bei den stärksten Säuren auch Alkohol und Äther), unter Bildung von Oniumsalzen addieren kann. Elektrochemisch kann man noch einfacher definieren: Alle homogenen Säuren (Halogenwasserstoffe, Sauerstoff-Säuren und Thio-Säuren) sind in monomolarem Zustande Nicht-Elektrolyte, haben aber eine symbat ihrer „Stärke“ wachsende Tendenz zur Bildung von Salzen, d. i. von Elektrolyten: erstens durch Substitution von Wasserstoff unter Bildung von Metallsalzen; zweitens durch Addition ungesättigter Verbindungen an den Wasserstoff, unter Bildung von Oniumsalzen.

Die Frage nach der Konstitution der homogenen Säuren ist aber noch nicht durch den Nachweis erledigt, daß sie nicht als Stoffe mit ionogen gebundenen Wasserstoffatomen, sondern strukturell als Hydroxylverbindungen anzusehen sind; vielmehr sind nunmehr noch zwei Tatsachen zu behandeln und zu erklären: erstens die Assoziation der Säuren und ihre Formulierung; zweitens die fast allen, besonders den starken homogenen Säuren zukommende Eigenleitfähigkeit

i. Konstitutive und optische Veränderungen der Säuren durch Assoziation.

Die üblichen einfachen Strukturformeln der Säuren gelten unverändert nur für die drei einfachsten Halogenwasserstoffe ClH , BrH und JH , weil nur diese im gasförmigen und flüssigen Zustand nicht merklich und in allen sauerstoff-freien Medien überhaupt nicht assoziiert sind, sowie wohl auch für die Dithio-carbonsäuren $\text{R} \cdot \text{CS}_2\text{H}$, da nach v. Halban die Xanthogensäuren in Benzol monomolar sind, gleich dem Schwefelwasserstoff und den Mercaptanen. Dagegen sind bekanntlich fast alle Sauerstoffsäuren, gleich den Alkoholen, als Derivate des stark assoziierten Wassers, assoziiert, bleiben bei genügender Konzentration auch in sauerstoff-freien Lösungsmitteln assoziiert und sind dann, wie Fluorwasserstoff und die meisten Carbonsäuren dimolar, aber im homogenen Zustande wahrscheinlich noch stärker assoziiert. Und da, wie an der Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen ist, dimolare Moleküle auch im Gaszustand existieren, so müssen diese aus monomolaren Molekülen durch Wirkung chemischer Kräfte erzeugt werden. Diese zuerst an der Essigsäure entdeckte Dimolarität ist begreiflicherweise von J. Wislicenus auch zuerst strukturell durch Annahme von Sauerstoffbrücken gemäß der Formel (I) erklärt und auch auf deren saure Salze übertragen worden. Allein nachdem durch spätere Untersuchungen, namentlich von v. Auwers, die Assoziation auch bei den Alkoholen nachgewiesen worden war, wird sie mit Recht auf die ungesättigte Natur der Hydroxylgruppe

zurückgeführt und am einfachsten mit Hilfe des inzwischen eingeführten Begriffs der Nebenvalenzen für Wasser und Alkohole durch folgende Formeln wiedergegeben:

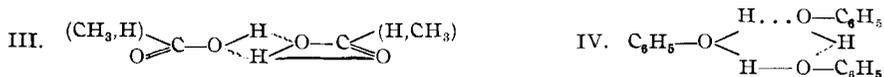


Für die Essigsäure dagegen wurde zuerst von P. Pfeiffer¹³⁾ und später auch von mir¹⁴⁾ wegen der ungesättigten Natur des Carbonyl-Sauerstoffs dessen Beteiligung an der Assoziation angenommen, weil damit auch die große Stabilität der dimolaren Säure im Gaszustand gegenüber dem Wasser und den Alkoholen durch die Formel II zum Ausdruck gebracht wird. Dennoch



ist sie nicht haltbar. Denn es ist später sowohl für die Carbonsäuren durch quantitative optische Untersuchung des Ameisensäure-Dampfes¹⁵⁾ als auch schon früher von mir durch die oben mitgeteilte Untersuchung der in Chloroform stark assoziierten Tetralin-sulfonsäure das Umgekehrte nachgewiesen: daß in dem Gasgleichgewicht des Ameisensäure-Dampfes $[(\text{H}-\text{COOH})_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}-\text{COOH}]$ die Ultraviolett-Extinktion der dimolaren Säure stärker ist als der die monomolaren Säure, und daß, wie oben angeführt, die in Chloroform assoziierte Tetralin-sulfonsäure im Ultraviolett viel stärker absorbiert, als ihr Ester, mit dem die nicht bekannte monomolare Säure optisch fast identisch sein sollte.

Hiernach wird also das chromophore Carbonyl der Carbonsäuren nicht durch Assoziation mit dem Hydroxyl-Wasserstoff gesättigter und damit optisch durchlässiger; vielmehr wird durch Vereinigung der zwei Carbonylgruppen zu einem Moleküle, wie auch sonst, die Absorption verstärkt. Somit assoziieren sich die Carbonsäuren als „Acetyl-alkohole“, gleich den einfachen Alkoholen, nur vermittels ihrer Hydroxylgruppen. Sie sind also gemäß der Formel III dimolar assoziiert. Ähnliches gilt natürlich für die noch höher assoziierten Sulfonsäuren. Statt deren kompliziert assoziierten Molekülen sei hier nur die Formel der nach Kwantaro Endo¹⁶⁾ in Benzol vorwiegend trimolar assoziierten Phenole (IV) angeführt.



Wahrscheinlich werden die Sauerstoffatome der Carbonylgruppe bei der Assoziation und analog auch die des Sulfuryls der Sulfonsäuren deshalb ausgeschaltet, weil die Achtringe der Formel I instabiler sind, als die in den dimolar assoziierten Stoffen vorhandenen Vierringe. Denn nach den wichtigen Arbeiten von F. Hund¹⁷⁾ über den Bau der Moleküle, insbesondere über die dynamischen und sterischen Eigenschaften der H_2O -Molekel und des Hydroxonium-Ions, darf geschlossen werden, daß den für die Assoziation zugrunde

¹³⁾ B. **47**, 1580 [1914].

¹⁴⁾ Ztschr. Elektrochem. **29**, 228 [1923].

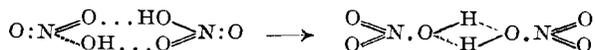
¹⁵⁾ H. C. Ramsperger und C. W. Porter, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, I 1267 [1926].

¹⁶⁾ C. **1926**, I 3383.

¹⁷⁾ Ztschr. Physik **31**, 8r, **32**, 1, **34**, 833 [1925]; Physikal. Ztschr. **26**, 682 [1925].

gelegten Vierringen eine freilich auch durch die spezifische Natur der Ringatome bedingte, erhebliche Stabilität zukommt¹⁸⁾.

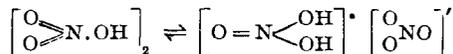
Hiernach wird auch die bisherige Sechsring-Formel der dimolaren Salpetersäure in die Vierring-Formel umzuwandeln sein:



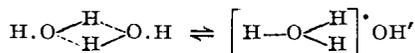
Die Ergebnisse der optischen Analyse der Salpetersäure werden durch diese Umformung nicht beeinflußt, da, wie schon früher¹⁹⁾ ausgeführt, die Assoziation dieser Säure wohl wegen ihrer starken Absorption im Ultraviolett optisch nicht merklich zum Ausdruck kommt, im Gegensatz zu der viel schwächer absorbierenden Ameisensäure.

2. Leitfähigkeit der assoziierten Säuren durch Isomerisation zu Acyliumsalzen.

Ausgangspunkt dieser Entwicklungen ist die von Dr. L. Wolf optisch nachgewiesene Tatsache, daß die im flüssigen Zustande dimolar assoziierte Salpetersäure sich partiell durch intramolare Verschiebung eines Wasserstoffatoms in Nitroniumnitrat umlagert²⁰⁾, das sich nicht nur optisch, sondern auch elektrochemisch durch die Leitfähigkeit der absoluten Säure zu erkennen gibt. Die homogene Salpetersäure ist also eine pseudo-homogene Flüssigkeit: in der sich an nicht leitenden dimolaren Säure ist das dimere Nitroniumnitrat als dissoziierter Elektrolyt enthalten, entsprechend der Formel:



analog wie aus dimolar assoziiertem Wasser durch dieselbe Verschiebung eines Wasserstoffatoms, nur in viel geringerer Konzentration, das seine schwache Leitfähigkeit verursachende Hydroxoniumhydrat gebildet wird:



Daß die (meist dimolare) Assoziation der Säuren die Vorstufe dieser Salzbildung ist, läßt sich am einfachsten bei den einfachsten Säuren, also bei den Halogenwasserstoffen, zeigen.

Von den vier Halogenwasserstoffen sind bekanntlich nur HCl, HBr und HJ stets monomolar; dagegen ist HF dimolar. Sehr stark verschieden ist aber auch deren spezifisches Leitvermögen. Obgleich direkt vergleichbare Messungen bei gleicher Temperatur noch fehlen, so steht doch fest, daß die Leitfähigkeiten von verflüssigtem HCl, HBr und HJ zwischen -50^0 und -90^0 etwa zwischen $\kappa = 1 \times 10^{-7}$ und $\kappa = 1 \times 10^{-8}$ liegen. Hiernach sind diese drei monomolaren Säuren trotz ihrer recht verschiedenen Stärke und trotz ihres vorzüglichen Leitvermögens in wäßriger Lösung — also in Form ihres Hydroxoniumsalze — doch praktisch Nicht-Elektrolyte, zumal da ihre schon sehr geringe Leitfähigkeit wahrscheinlich noch durch kaum vermeidbare Spuren von Wasser verstärkt ist.

¹⁸⁾ Die hiernach aktuelle Frage, ob auch die Strukturformeln der monomolaren Säuren entsprechend zu erweitern seien, ist experimentell in Angriff genommen.

¹⁹⁾ B. 58, 950 [1925].

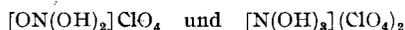
²⁰⁾ B. 58, 941 [1925].

Im Gegensatz hierzu besitzt der Fluorwasserstoff, obgleich er in wäßriger Lösung ein so schlechter Elektrolyt wie Essigsäure und damit unvergleichlich schwächer dissoziiert ist als die drei anderen Halogenwasserstoffsäuren, im homogenen, dimolaren Zustand die im Vergleich zu den oben angeführten Werten ganz erhebliche Leitfähigkeit bei 0° von $\kappa = 2.7 \times 10^{-2}$ *). Aber auch bei tieferen Temperaturen wird das Leitvermögen des Fluorwasserstoffs noch ganz wesentlich das der drei anderen Halogenwasserstoffe übertreffen; andernfalls wäre man gezwungen, für H_2F_2 einen ganz abnormen und völlig unwahrscheinlichen Temperatur-Koeffizienten anzunehmen; denn die Leitfähigkeit der Salpetersäure, die bei 0° gleich 1.05×10^{-2} , also von derselben Größenordnung, wie die des Fluorwasserstoffs ist, sinkt bis -40° nur auf etwa 1×10^{-3} , also nur um eine Zehnerpotenz. Hiernach kann die außerordentlich große Leitfähigkeit des Fluorwasserstoffs nur davon herrühren, daß er assoziiert ist. Danach leiten — verallgemeinert — homogene (absolute) Säuren nur dann und nur dadurch, daß sie aus dem (mindestens dimolar) assoziierten Zustand in den eines Elektrolyten übergehen. Dem entsprechend sind auch alle übrigen Säuren assoziiert, die im homogenen Zustand Elektrolyte sind, also z. B. die stark assoziierte, absolute Schwefelsäure, die fast ebenso gut leitet wie absolute Salpetersäure.

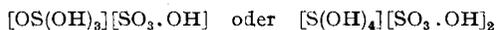
Die Annahme, daß diese dissoziierten Elektrolyte durch partielle additive Salzbildung zwischen 2 Mol. Säure gebildete „Acyliumsalze“ darstellen gemäß dem Schema:



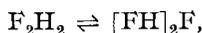
wird auch dadurch gestützt, daß Acyliumsalze aus zwei verschiedenen Säure-Molekülen unter totaler Salzbildung entstehen und dann sogar bisweilen isolierbar sind, wenn die eine dieser Säuren sehr stark ist. So bildet die Perchlorsäure als stärkste Säure nicht nur mit 1 Mol., sondern sogar mit 2 Mol. Salpetersäure die beiden Nitroniumperchlorate:



Hiernach enthält also auch homogene Schwefelsäure, die an sich ein assoziierter Nicht-Elektrolyt wäre, in dissoziiertem Zustande saures Sulfuryliumsulfat, von der Formel:



Und die weitere, noch gewagter erscheinende Annahme, daß auch der homogene flüssige Fluorwasserstoff wegen seiner starken Leitfähigkeit als aktive Komponente „Fluoroniumfluorid“ in weitgehend dissoziiertem Zustand enthält:



wird überraschenderweise in einer bald zu veröffentlichenden Arbeit dadurch bestätigt werden, daß Fluorwasserstoff, ähnlich wie Salpetersäure, mit

*) Anmerkung bei der Korrektur. Wie inzwischen Fredenhagen gefunden hat (Ztschr. physikal. Chem. **128**, 10 [1927]) ist allerdings die Leitfähigkeit von völlig wasser-freiem FH fast 20-mal so klein; doch bleibt sie auch so noch sehr viel größer, als die von ClH, BrH und JH, zumal da letztere schwerlich völlig wasserfrei waren, alsdann aber noch schlechter leiten würden.

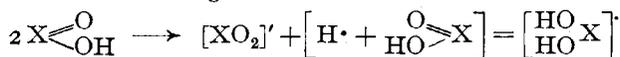
Perchlorsäure unter starker Wärmeentwicklung ein festes Salz, das Fluoroniumperchlorat, $[\text{FH}_2]\text{ClO}_4$, bildet.

So wird Hydroxoniumhydrat aus assoziiertem Wasser ganz analog gebildet, wie Fluoroniumfluorid aus Fluorwasserstoff, und wie alle Acylium-salze aus assoziierten Säuren, nämlich durch intermolare Verschiebung eines Wasserstoffatoms:

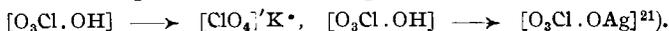


Und wie Hydroxonium-Hydrat viel aktiver ist als Wasser, so sind auch die Acyliumsalze aktiver als die zugehörigen assoziierten Säuren, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Endlich sind noch drei Folgerungen aus der Nicht-Existenz echter Säuren hervorzuheben: Erstens gibt es keine „Gleichgewichtssäuren“ mehr, d. i. Gleichgewichte von echten und Pseudosäuren im flüssigen Zustand. Denn diese meine frühere Annahme, daß die flüssigen homogenen Säuren wegen ihres Leitvermögens und ihrer verschieden starken Indicator-Reaktionen (mit Dimethylamino-azobenzol) als Lösungen von dissoziierten echten Säuren in nicht-dissoziierenden Pseudosäuren aufzufassen seien, ist nun dahin zu modifizieren, daß diese Elektrolyte Acyliumsalze sind. Auch ist diese Folgerung nur eine aus der Nicht-Existenz des freien H-Ions gezogene Konsequenz: Wie aus Säuren in wäßriger Lösung nicht H-Ionen abgespalten werden, sondern ihre Wasserstoffatome durch Anlagerung von Wasser in Hydroxonium-Kationen übergehen, so werden auch in den flüssigen Säuren nicht durch Bildung von „Gleichgewichtssäuren“ H-Ionen frei, sondern durch Anlagerung der H-Ionen an unveränderte Säuremoleküle aus letzteren Acylium-Kationen gebildet; was man sich am deutlichsten veranschaulicht, wenn man diesen Prozeß in zwei Phasen zerlegt denkt:



Zweitens gilt für die Salzbildung der Säuren nunmehr Folgendes: Da es nicht mehr echte Säuren und Pseudosäuren, sondern nur noch letztere gibt, wohl aber, je nach der Natur der Metalle echte Salze und Pseudosalze, so entstehen bei Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs der homöopolaren Säuren durch die positiveren Metalle unter konstitutiver Änderung, d. i. durch Elektronen-Wanderung vom Metall zum Säureradikal heteropolare echte Salze; dagegen durch alle Metalle, die weniger positiv sind als Wasserstoff, ohne konstitutive Änderung homöopolare (ester-ähnliche) Pseudosalze. Also entstehen z. B. aus Perchlorsäure das Kaliumsalz und das Silbersalz prinzipiell verschieden nach folgender Formulierung:



²¹⁾ In wäßrigen Lösungen verlaufen diese Vorgänge natürlich anders, da die Säuren durch Anlagerung von Wasser partiell in Hydroxoniumsalze und die meisten Pseudosalze in Aquosalze übergehen. Und daß letztere dadurch meist zu echten Salzen werden, d. i. daß die Aquo-Komplexe positiver als die Metalle sind und dadurch zu Aquo-Ionen werden können, wird chemisch dadurch verständlich, daß die Metalle gleich dem Wasserstoff der Säuren sich mit dem Sauerstoff des „dipolaren“ Wassers verbinden, dadurch in den Aquo-Komplexen eine Außensphäre von positiven Wasserstoffatomen erzeugen und sie damit zu ähnlichen Kationen machen, wie Hydroxonium und Ammonium solche sind. Um dies zum Ausdruck zu bringen, sollten allerdings derartige Kationen, z. B. das Kobalt-Hexaquo-Ion, nicht, wie leider fast allgemein üblich als $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$, sondern als $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]$ rationell formuliert werden.

Alle Säuren, auch die stärksten, können hiernach als „Pseudosalze des Wasserstoffs“ angesehen werden; oder mit anderen Worten: Atomistischer Wasserstoff vermag ebensowenig wie seine „organischen“ Homologen, die Alkyle C_nH_{2n+1} , als Kation zu fungieren, also selbst in Verbindung mit den negativsten Atomen oder Atomkomplexen nicht aus Anionen und Kationen gebildete heteropolare Stoffe (echte Säuren) zu bilden.

Drittens: Die chemisch inaktivierende Wirkung des Äthers auf Säuren, der zufolge selbst „starke“ Säuren wie Salpetersäure durch Äther ihre typischen, auch in wäßriger Lösung bestehen bleibenden Säurereaktionen gegenüber Diazo-essigester und Indicatoren gewissermaßen durch „Äther-Narkose“ verlieren, ist früher von mir bei den vermeintlichen „echten“ Säuren, wie Trichlor-essigsäure, auf deren Umwandlung in Ätherate von Pseudosäuren zurückgeführt worden, obwohl diese Wirkung auch bei der „Pseudo-“Salpetersäure auftritt. Da aber nunmehr alle Säuren als „Pseudosäuren“ erwiesen worden sind, ist auch dieser Effekt des Äthers gleichartig zu erklären. Alle Säuren — mit Ausnahme von ClO_4H , BrH und wohl auch JH — verlieren ihre Aktivität gegen Indicatoren und Diazo-essigester in ätherischer Lösung bei genügender Verdünnung deshalb, weil sie nicht, wie die drei eben genannten stärksten Säuren, mit Äther ebenso wie mit Wasser in chemisch noch aktive Oxoniumsalze $Br[HO(C_2H_5)_2]$ und $[ClO_4][HO(C_2H_5)_2]$, sondern in Ätherate übergehen, die oft, wie das auch isolierte Ätherat der Salpetersäure²²⁾, $O_2N.OH \dots O(C_2H_5)_2$, unter sehr starker Wärmetönung entstehen, also in Lösung sehr stabil sind. Danach ist also ihr aktiver Hydroxyl-Wasserstoff fest mit dem Sauerstoff des Äthers verbunden und wird deshalb bei genügendem Überschuß von Äther (auch durch Massenwirkung) inaktiv gegen die obigen relativ schwachen Basen-anhydride, mit denen er ohnedem unter Bildung echter Salze reagiert.

Daß durch Äther auch die in „pseudo-homogenen“ flüssigen Sauerstoffsäuren als Elektrolyte untergeordnet vorhandenen Acyliumsalze $[XO_2]^+[(HO)_2X]^-$ verschwinden, ergibt sich am deutlichsten aus der optischen Analyse der ätherischen Lösung von Salpetersäure, in der das Nitroniumnitrat vollständig in das praktisch nicht leitende Ätherat übergegangen ist. Und daß diese Acyliumsalze als die instabilsten Komponenten der assoziierten Säuren auch deren reaktionsfähigste Komponenten sind, ergibt sich aus der Beobachtung, daß homogene absolute Essigsäure durch das gelbe Dimethylamino-azobenzol sich schwach rötet, daß aber dieser Effekt des Indicators schon durch Zusatz von sehr wenig Äther verschwindet, — also die Säure nicht mehr die übliche Indicator-Reaktion zeigt. Denn dieses Phänomen wird nur folgendermaßen verständlich: Im Lösungsgleichgewicht der homogenen Essigsäure:



würde die sehr schwache Essigsäure mit den Indicatoren (ähnlich wie Salpetersäure mit Äther) nur ein gelbes salzähnliches „Solvat“ ohne konstitutive und optische Änderung bilden; dagegen entzieht das Dimethylamino-azobenzol als stärkeres Basen-anhydrid dem viel schwächeren Acetylium-Kation ein H-Atom, das aber, weil die Konzentration des ursprünglichen Acetylium

²²⁾ J. B. Cohen und J. Gatecliff, *Proceed. chem. Soc.* **20**, 194 [1904]

acetats äußerst gering ist, nur in etwas stärkerer Konzentration entsteht, während die in großer Konzentration vorhandene dimolar (oder noch stärker) assoziierte Essigsäure inaktiv bleibt. Durch Zusatz von wenig Äther zu homogener Essigsäure verschwindet aber das aktive Acetyliumacetat durch Bildung von Essigsäure-Ätherat und damit auch die Aktivität der Säure gegenüber dem Indicator, d. i. ihre Fähigkeit, die roten (chinoiden) Salze zu bilden.

Daß Chlorwasserstoff (und wohl auch die nur wenig schwächere Salpetersäure) mit Äther, besonders mit Dimethyläther, und Methylalkohol bei tiefer Temperatur feste Oxoniumsalze bildet, was bekanntlich elektrochemisch nachgewiesen ist²³⁾, steht nicht in Widerspruch damit, daß Chlorwasserstoff und Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur in Äther nur als Ätherate gelöst sind. Denn alle Oxoniumsalze gehen bei steigender Temperatur in Säure-Hydrate, -Alkoholate und -Ätherate über, die dann meist nur im Überschuß dieser „Lösungsmittel“ beständig sind, wie bei der Salpetersäure optisch nachgewiesen worden ist²⁴⁾. Diese Additionsprodukte treten also als Zwischenprodukte vor der Spaltung der Oxoniumsalze in ihre Komponenten bei steigender Temperatur auf, gemäß folgender, für Salzsäure und Äther veranschaulichten Formulierung:



Diese Oxoniumsalze spalten sich natürlich um so leichter, je schwächer die betr. Säuren sind; und da z. B. das Bromid $[(C_2H_5)_2OH]Br$, nicht aber das Chlorid, noch bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung existiert, ist Bromwasserstoff stärker als Chlorwasserstoff.

Zusammenfassung.

Alle der Untersuchung zugänglichen homogenen Säuren sind keine „echten“ Säuren gemäß den ihnen von Alfred Werner zugelegten Komplexformeln, $[XO_2]H$, $[XO_3]H$ und $[XO]_4H$, mit ionogen gebundenen Wasserstoffatomen, die danach an sich heteropolare Stoffe, also Elektrolyte, wären; sie sind vielmehr homöopolare Hydroxylverbindungen von den Strukturformeln $OX.OH$, $O_2X.OH$ und $O_3X.OH$. Freier, ionogen gebundener Wasserstoff existiert also ebenso wenig wie freies H -Ion. Im monomolaren Zustand sind die Säuren homöopolare Nicht-Elektrolyte mit strukturell gebundenen Wasserstoffatomen, wären also nach der nun überflüssig gewordenen Bezeichnung sämtlich Pseudosäuren. Ganz streng gilt dies allerdings nur für die drei einfachsten Säuren, ClH , BrH und JH , die auch im flüssigen Zustand monomolar und deshalb Nicht-Elektrolyte sind, für die übrigen Säuren dagegen nur im Gaszustand bei genügend hohen Temperaturen. Im flüssigen Zustande sind dagegen die Sauerstoffsäuren — mit später zu behandelnden und zu erklärenden Ausnahmen — mehr oder minder stark assoziiert, und zwar, da die Assoziation optisch bathochrom wirkt, nicht unter Beteiligung der Sauerstoffatome der Säure-Radikale, sondern, gleich dem Wasser und den Alkoholen, nur vermittels ihrer Hydroxylgruppen; sie entsprechen also im dimolaren Zustand der Formel $OX-O \begin{matrix} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \end{matrix} O-XO$. Nur im assoziierten Zustand werden sie gleich dem dimolaren Fluorwasserstoff dadurch partiell zu Elektrolyten, daß sie in geringerem Maße durch Verschiebung von Wasserstoffatomen nach dem Schema $(OX.OH)_2 \rightarrow [X(OH)_2] \cdot [O_2X]'$ Acyliumsalze bilden, die in dem unverändert gebliebenen Anteil disso-

²³⁾ Steele, McIntosh und Archibald, Ztschr. Elektrochem. **10**, 443 [1904]; Ztschr. physikal. Chem. **55**, 179 [1906].

²⁴⁾ Daß in allen derartigen Fällen zur völligen Solvatisierung eines Stoffes ein Überschuß des Lösungsmittels nötig ist, hat neuerdings G. Scheibe (B. **60**, 1411 [1927]) mit Bezug auf die Entwicklungen E. Beckmanns optisch exakt nachgewiesen.

ziert sind, und derartige „pseudo-homogene“ Säuren, die früher als „Gleichgewichts-Säuren“ (von echten und Pseudo-Säuren) angesehen wurden, zu Elektrolyten machen. Freie Halogenosäuren existieren deshalb nicht, weil sie wegen der Nicht-Existenz des ionogenen Wasserstoffs spontan in Halogenwasserstoff und die Halogenverbindung der betr. Elemente zerfallen. Ihre allein existenzfähigen „Hydrate“ oder „Alkoholate“ sind wie die der anderen starken Säuren Oxoniumsalze.

Gegenüber Wasser verhalten sich alle Säuren als „Pseudo-Elektrolyte“, weil sie erst durch Addition von Wasser an die „sauen“ Wasserstoffatome mehr oder minder weitgehend in Hydroxoniumsalze verwandelt und dissoziiert werden.

Diese Phänomene lassen sich am schärfsten elektrochemisch durch den kurzen Satz ausdrücken: Nicht Säuren, sondern nur Salze sind Elektrolyte.

Endlich eine Schlußbemerkung didaktischer Art: Die bisherigen Definitionen der Säuren sind, wenn sie nicht überhaupt, wie in verschiedenen guten Lehrbüchern, fehlen, seit Jahren fast nur aus dem Verhalten ihrer wäßrigen Lösungen im Sinne der Dissoziationstheorie abgeleitet worden — ohne Rücksicht auf ihr chemisches Verhalten im nicht-dissoziierten Zustande. Die sich hieraus ergebenden Unzulänglichkeiten sind besonders deutlich von Oppenheimer (Lehrbuch der Chemie, 1923, S. 10) mit Recht als unzulänglich kritisiert worden. Allein die daselbst vermißte rein chemische Begriffsbestimmung der Säuren kann doch aus ihrem Verhalten im homogenen bzw. nicht-dissoziierten Zustand auf Grund der von Berzelius und Liebig entwickelten Ansichten und des Nachweises, daß A. Werners Komplexformeln hinwegfallen, jetzt sehr einfach bereits bei der Einführung in die Chemie ohne die Theorie der elektrolytischen Dissoziation und ohne den Begriff des hypothetischen Wasserstoff-Ions in folgender, ohne weiteres verständlicher, rein chemischer Fassung gegeben werden:

Säuren sind Verbindungen des Wasserstoffs mit negativen Atomen oder Atomkomplexen; Sauerstoffsäuren sind zugleich auch Derivate des Wassers, in denen ein H-Atom durch negativere Atome oder Atomkomplexe ersetzt ist. Die Säuren haben infolgedessen die Tendenz, ihre Wasserstoffatome durch positivere Atome (Metalle) oder Atomkomplexe zu ersetzen und dadurch in Salze überzugehen. Aus dieser Salzbildungs-Tendenz ist das Maß für ihren Aciditätsgrad (ihre Stärke) abzuleiten. Die Acidität der Säuren XH oder X.OH steigt mit Zunahme der negativen Natur der Substituenten X, und wird also bestimmt durch die verschiedene starke Tendenz der Säuren zur Salzbildung oder auch umgekehrt durch die verschiedene Stabilität ihrer Salze. Diese zur Einführung in die Chemie genügenden Definitionen sind natürlich später, am besten wohl bei der Behandlung der Salpetersäure und der Oxoniumsalze, besonders des dem Ammoniumperchlorat vergleichbaren Oxoniumperchlorats, dahin zu ergänzen, daß die Stärke der Säuren am sichersten durch Vergleich ihrer Tendenz zur additiven Salzbildung mit ungesättigten Stoffen bestimmt wird, vor allem mit Wasser und verwandten Oxyden durch ihre verschieden große Tendenz zur Bildung von Oxoniumsalzen.

Meinem Privatassistenten Hrn. Dr. Leopold Wolf spreche ich für seine wertvolle Mitwirkung an dieser Untersuchung hiermit meinen besten Dank aus.

347. N. A. Orlow: Über die pyrogenetische Dissoziation von Phenanthren in Gegenwart von Wasserstoff unter Druck.

[Aus d. Chem. Institut d. Russ. Akad. d. Wiss., Leningrad.]

(Eingegangen am 15. Juni 1927.)

Unter der großen Menge von Reaktionen zur pyrogenetischen Bildung des Phenanthrens¹⁾ verdienen diejenigen die meiste Aufmerksamkeit, bei denen eine wirkliche Synthese dieses Kohlenwasserstoffs aus

¹⁾ Graebe, A. **167**, 161; Barbier, Ann. Chim. Phys. [5] **7**, 532; Kraemer und Spilker, B. **23**, 85 [1890]; Schultz, B. **10**, 114, 117 [1877]; Kraemer und Spilker, B. **33**, 2267 [1900]; Ferko, B. **20**, 660 [1887]; Schultz und Würth, C. **1905**, I 1444 u. a.