

(6.5 g) der Säure und 0.1 Mol. (11 g) Thio-phenol und diese auf die mehrfach erwähnte Weise umgesetzt. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde, um unverändertes Thio-phenol und durch Oxydation entstandenes Diphenyldisulfid zu entfernen, mit Natriumcarbonat aufgenommen und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Dann wurde in die wäßrige Lösung gasförmige Salzsäure bis zur sauren Reaktion eingeleitet, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb die Bis-phenylmercapto-essigsäure krystallin zurück. Beim Umkrystallisieren aus Ligroin wurden hellgelbe Nadeln vom Schmp. 104° ¹³⁾ erhalten. Die Ausbeute betrug $2\text{ g} = 30\%$ der Theorie. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Substanz in der Kälte langsam grün, beim Erwärmen wird die Schwefelsäure tief dunkelblau gefärbt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

**327. Lothar Birckenbach und Karl Huttner,
gemeinsam mit Walter Stein: Über Pseudohalogene, IV.: Die
Hydrolysen-Konstanten des Brom-tricyanmethyls und des Chlor-,
Brom- und Jod-trinitromethyls.**

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 12. Juli 1929.)

Vor einiger Zeit beschrieben wir das Brom-tricyanmethyl, $\text{Br}\cdot\text{C}(\text{CN})_3$. Dort¹⁾ wurde dargetan, daß in ihm die Reste der starken Säuren Bromwasserstoff und Tricyanmethylwasserstoff verbunden sind zu einem Molekül, welches Ähnlichkeit mit den Halogenen und in seinen chemischen Reaktionen Übereinstimmung mit den gemischten Halogenen, wie Chlorjod, zeigt, mit welchen es den Aufbau aus zwei verschieden stark, aber eindeutig elektro-negativen Resten gemeinsam hat. Den Vergleich auf das Verhalten gegenüber Wasser, mit dem die Halogene charakteristische Hydrolysen-Gleichgewichte unter Bildung von Halogenwasserstoff und Hypohalogenit liefern, auszudehnen, den Grad der Hydrolyse quantitativ zu bestimmen und ihre Konstante zu erfassen, war die Aufgabe dieser Arbeit, in die mit gleicher Absicht die Halogen-Derivate der dem Tricyanmethylwasserstoff entsprechenden Nitroverbindung, $\text{H}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_3$, hereinbezogen wurden. Hantzsch und Rinckenberger²⁾, bzw. Hantzsch und Osswald³⁾ betonten zuerst die auffällige chemische Ähnlichkeit des dreifach cyan-substituierten mit dem dreifach nitro-substituierten Methan und zeigten, daß die wäßrigen Lösungen der Verbindungen $\text{H}\cdot\text{C}(\text{CN})_3$ und $\text{H}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_3$ etwa ebenso starke Säuren sind wie die gleichkonzentrierten der Halogenwasserstoffe. Wie bei dem Rest Tricyanmethyl $\text{C}(\text{CN})_3$, so handelt es sich auch bei dem Rest $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ um ein Pseudohalogen in unserem Sinne⁴⁾, und, wenn dort Gründe für dessen Bezeichnung als Tricyanmethyl

¹³⁾ vergl. R. Otto u. J. Tröger, B. **25**, 3426 [1892].

¹⁾ L. Birckenbach und K. Huttner, B. **62**, 153 [1929].

²⁾ B. **32**, 628 [1899].

³⁾ B. **32**, 641 [1899].

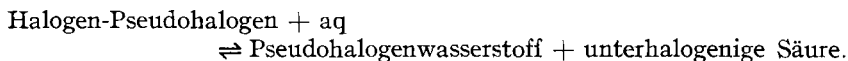
⁴⁾ L. Birckenbach und K. Kellermann, B. **58**, 786, 2377 [1925]. Die Summe der Valenz-Elektronen der am Aufbau des Restes $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ beteiligten Atome C, N, O beträgt 55, aus denen sich 6 Oktette bilden können, während die restlichen sieben den Elektronen-Typus der Halogene nachahmen.

geltend gemacht wurden, so muß in einheitlicher Weise das entladene gedachte Anion $C(NO_2)_3$ Trinitromethyl, das Ion $C(NO_2)_3^-$ Trinitromethyl-Ion und das Molekül $H.C(NO_2)_3$ Trinitromethyl-wasserstoff heißen, um eine sinngemäße Namengebung¹⁾ auf einem sich erweiternden Gebiete zu schaffen.

Die chemischen Eigenschaften der Halogen-Derivate des Trinitromethyls, des Chlor-, Brom- und Jod-trinitromethyls, und die des Brom-tricyanmethyls zeigen völligen Einklang. E. Schmidt⁵⁾ charakterisiert das Halogen in diesen persubstituierten Verbindungen, wenn er seine Reaktionsweise mit der von „gepuffertem unterhalogeniger Säure“ vergleicht. Bei sämtlichen tritt teilweise Hydrolyse zu Pseudohalogenid und Hypohalogenit⁶⁾ ein; jedes ihrer Moleküle besitzt den Oxydationswert eines Moleküls Halogen. Für den Umsatz von Chlor- wie Jod-trinitromethyl mit Alkalilauge ist die Bildung von Alkalipseudohalogenid, wie Alkali-halogenid und -halogenat, aus dem primär gebildeten Hypohalogenit entstanden, nachgewiesen⁷⁾. Mit wäßriger Kaliumcyanid-Lösung versetzt, tritt bei den Halogen-trinitromethylen, analog wie beim Chlorjod und Brom-tricyanmethyl, der stechende Geruch von Halogencyan auf, während die Lösung sich durch das gebildete Kalium-trinitromethyl gelb färbt.

In diesen drei Halogenverbindungen, auch im Chlor-trinitromethyl, ist das Trinitromethyl der mehr elektronegative Bestandteil der Moleküle. Die Zersetzungsspannung der wäßrigen $n/10$ -Lösung von Trinitromethylkalium, ca. 2.0 Volt, wie bisher als relatives Maß der Affinität des Anions angenommen, liegt nächst der der $n/10$ -Kaliumchlorid-Lösung⁴⁾ — 1.98 V — und zeigt etwa denselben Betrag wie die Zersetzungsspannung der $n/10$ -Lösung des Tricyanmethylkaliums¹⁾.

Die Gleichartigkeit des Verhaltens der Trinitromethyl- und der Tricyanmethyl-halogenverbindungen läßt die einheitliche Formulierung ihrer Hydrolysen-Gleichgewichte zu:



Ebenso gilt allgemein die Gleichung der Massenwirkung:

$$K_{\text{Hydr.}} = \frac{[H^+].[Pseudo-Hlg'].[Hlg.OH]}{[Hlg.Pseudo-Hlg]}$$

⁵⁾ B. 59, 1876 [1926]. Hier ist auch die Literatur verzeichnet über die Reihe der Untersuchungen von E. Schmidt und Mitarbeitern, in denen die Fähigkeit des Moleküls $Br.C(NO_2)_3$, Hypobromit abzuspalten, Nutzen fand für synthetische Zwecke: in methylalkoholischer Lösung z. B. gelingt es, mit ihm an olefinische Bindungen die Produkte der Alkohololyse, —Br und —OCH₃, in Ameisensäurer Lösung —Br und —O.CHO anzulagern, während in beiden Fällen der Rest Trinitromethyl zu Trinitromethyl-wasserstoff reduziert wird. Auch die direkte Anlagerung des gesamten Moleküls $Br.C(NO_2)_3$ an eine olefinische Bindung ist möglich, wie Versuche von E. Schmidt zeigen (B. 55, 2104 [1922]). Wir erprobten (l. c.) eine ähnliche Addition — sie gleicht der Aufnahme eines Moleküls Halogen an eine Doppelbindung — mit Brom-tricyanmethyl und Äthylen.

⁶⁾ H. Graham und A. K. Macbeth, Journ. chem. Soc. London **119**, 1362 [1921], stellten durch den optischen Nachweis von Trinitromethyl-wasserstoff in der alkoholischen Lösung von Brom-trinitromethyl die Alkohololyse fest.

⁷⁾ A. K. Macbeth und D. D. Pratt, Journ. chem. Soc. London **119**, 354 [1921]; A. Hantzsch, B. 39, 2479 [1906].

Zur Bestimmung der Konstanten genügt, wie bei dem analogen Vorgang der Halogen-Hydrolyse⁸⁾, die Kenntnis zweier Daten: einer, der Konzentrationen — h — des Zählers, deren dritte Potenz seine Größe festlegt, da $[H'] = [\text{Pseudo-Hlg}'] = [\text{Hlg.OH}]$ ist und der ursprünglichen Konzentration des Halogenkörpers in der Lösung — m —, wonach sich der Wert des Nenners ergibt zu: $m-h$, der der Konstanten zu:

$$K_{\text{Hydr.}} = \frac{h^3}{m - h}$$

Die Konzentration des Halogenkörpers in der Lösung ist durch Abwägen und Berechnen der zum Lösen benutzten Wasser-Mengen wählbar; die Konzentration der jeweils hydrolytisch gebildeten Pseudohalogen-wasserstoffsäure kann durch Leitfähigkeits-Messungen ermittelt werden; das Leitvermögen der unterhalogenigen Säure fällt daneben nicht ins Gewicht.

Tabelle I verzeichnet, neben denen der Halogene, die für 25° ermittelten Hydrolysen-Konstanten. Sie sind als orientierende Größen zu betrachten, da die Einzelbestimmungen in den extremen Fällen Abweichungen bis zu 50% vom Mittelwerte zeigen. Zu einem anschaulichen Vergleich wurden mittels der Konstanten die Hydrolysengrade $\frac{\text{Mol. hydrolyt.}}{\text{Mol. gelöst}} \cdot 100$ für die Mol./1000, wie für die gesättigten Lösungen⁹⁾ berechnet.

Substanz	Cl ₂	Br ₂	J ₂	Cl. C(NO ₂) ₃	Br. C(NO ₂) ₃	J. C(NO ₂) ₃	Br. C(CN) ₃
Hydrolysen-Konst. 25°...	4.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁹	9.10 ⁻¹³	8.10 ⁻¹²	3.10 ⁻¹¹	4.10 ⁻⁷	7.10 ⁻⁹
Hydrolysen-Grad der Mol./1000-Lsg.	99	16	0.9	2	3	60	18
Hydrolysen-Grad der ges. Lsg. 25°	17	0.5	0.8	0.4	0.5	60	3
Löslichk. 25° Mol. 100°..	380	220	1.3	12	17	ca. 1	>15

Während in der Reihe der Halogene beim Chlor die Hydrolyse am größten ist und (mit der Abnahme der Bildungswärme der Halogenwasserstoff-Verbindungen) zum Jod abfällt, zeigt das Jod-trinitromethyl die stärkste Hydrolyse in der Reihe der Halogen-trinitromethyl-Verbindungen. Sein weitgehender Zerfall weist auf das analoge Verhalten des Chlorjods hin, von dem E. Sullivan¹⁰⁾ die fast vollständige Hydrolyse — ca. 80% — bereits in seiner Mol./₂₀-Lösung nachgewiesen hat. Weder Chlor-trinitromethyl, noch Brom-trinitromethyl und Brom-tricyanmethyl können mit ihm darin verglichen werden. Brom-tricyanmethyl zeigt in der Größe seiner Hydrolyse Ähnlichkeit mit Brom, die wiederum beim Brom-trinitromethyl nicht vorliegt.

⁸⁾ vergl. die Hydrolyse des Chlors: Jakowkin, Ztschr. physikal. Chem. **29**, 654 [1899].

⁹⁾ Die Daten für die Halogene sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel entnommen. Bemerkenswert ist die geringere Löslichkeit des Chlor-trinitromethyls gegenüber dem Bromkörper. Damit steht die geringere Reaktionsfähigkeit des Chlor-trinitromethyls, z. B. beim Umsatz mit Lauge, im Zusammenhang; vergl. E. Schmidt, R. Schuhmacher und H. Kuhlmann, B. **54**, 483 [1921].

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. **28**, 543 [1898]. — Die geplante Untersuchung der Gleichgewichts-Verhältnisse zweier Halogene (Cl-Br; Cl-J; Cl-Br) in der wäßrigen Lösung wurde aus Zeitmangel nicht angegriffen.

Stützen die bei der Hydrolyse gefundenen Verhältnisse den Vergleich der Halogen-trinitro- und -tricyanmethyl-Verbindungen mit den Halogenen im allgemeinen, so gilt er doch nicht in jedem Einzelfall. Folgerichtig sollten z. B., weil Trinitromethyl und Jod ein dem Chlorjod ähnliches Molekül ergeben, Trinitromethyl und Chlor zu einem dem Chlor ähnlichen Molekül zusammentreten. Doch ist das Chlor im Chlor-trinitromethyl viel weniger labil gebunden als im Chlor-Molekül selbst, wenn als Anhalt dafür die Größe der Hydrolyse angenommen wird.

Die aus chemischen Reaktionen des Brom-tricyanmethyls zuerst¹⁾ hergeleitete Vermutung, daß es sich bei den Halogen-trinitromethyl- und -tricyanmethyl-Verbindungen um mischhalogen-ähnliche Körper handle, ist für das Jod-trinitromethyl durch den erheblichen Grad der Hydrolyse bestätigt worden. Bei den übrigen äußert sich der bestehende, im Vergleich zum Chlorjod und Trinitromethyl-jod geringere Unterschied der Affinitäten der anionischen Reste erst deutlich, wenn das Hydrolysen-Gleichgewicht durch einen chemischen Umsatz gestört und in die Richtung des Verbrauchs der Hydrolysenprodukte gedrängt wird. Weitere Tatsachen müssen die Abgrenzung der Vergleichs-Möglichkeiten zwischen Halogen und Pseudohalogen erbringen.

E. Schmidt⁶⁾ faßte die Kenntnisse über die hypohalogenit-ablespaltenden Halogen-kohlenstoff-Verbindungen¹¹⁾ zusammen und zog die Folgerung, daß die Reaktionsfähigkeit des an Kohlenstoff gebundenen Halogens sich an bestimmte Voraussetzungen knüpft: danach ist das Halogen aktiv, wenn es an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, welches kein ersetzbares Wasserstoffatom mehr trägt, an ein persubstituiertes also, und wenn es ferner die Stelle eines tautomerer Wasserstoffatoms einnimmt. Das als Hypohalogenit abspaltbare, aktive Halogen substituiert demnach ein Wasserstoffatom, das als Ion aus dem Molekülverband abdissoziieren kann. Es ist, selbst ein Anion, an einen anionischen Rest gebunden. Typische Beispiele dafür liefern der Trinitromethyl-wasserstoff und seine Halogenverbindungen.

In den Halogenyl-acylaminen^{6) 12)} reihen sich den persubstituierten Halogen-kohlenstoff-Verbindungen Körper gleicher Reaktionsart an. Das Chlor-succinimid¹³⁾, um ein Beispiel zu nennen, hydrolysiert zu Hypochlorit und Succinimid; sein Molekül besitzt den Oxydationswert eines Moleküls Halogen. Gleichfalls gehören zu den hypohalogenit-ablespaltenden Verbindungen mit Stickstoff als Zentralatom die Halogen-Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure, das Chlor-, Brom- und Jod-azid¹⁴⁾, in deren Molekül Halogen und Pseudohalogen vereinigt sind. Die Erscheinung, welche die persubstituierten Kohlenstoff-Verbindungen auszeichnet, wiederholt sich in den am Stickstoff halogenierten Verbindungen und kehrt auch wieder in den analogen Derivaten des Sauerstoffs.

Es wird das Ergebnis einer weiteren, in diesen „Berichten“ erscheinenden, experimentellen Untersuchung^{14a)} erwähnt, wenn als Beispiel die erstmals

¹¹⁾ vergl. auch A. K. Macbeth und Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London **1927**, 740.

¹²⁾ E. Boismenu, Ann. Chim. [9] **9**, 144 [1918]; F. G. Soper, Journ. chem. Soc. London **127**, 98 [1925].

¹³⁾ Th. Seliwanow, B. **25**, 3621 [1892].

¹⁴⁾ F. Raschig, B. **41**, 4194 [1908]; Spencer, Journ. chem. Soc. London **127**, 216 [1925]; A. Hantzsch, B. **33**, 512 [1900].

^{14a)} vergl. S. 2261 dieses Heftes.

dargestellten Verbindungen Chlor-oxycyan, Brom-oxycyan und Jod-oxycyan genannt werden. In den monomeren Körpern vertreten die Halogene den Wasserstoff der Cyansäure H.OCN . Die oxydierende Wirkung dieser jeweils aus Halogenen und Pseudohalogenen zusammengesetzten Verbindungen verweist wieder auf die Halogene. Diese, und auch die gemischten Halogene, erscheinen im gleichen Sinne wie die erwähnten halogen- und mischhalogen-ähnlichen Verbindungen als halogen-substituierte Halogenwasserstoffe.

Die Betrachtung der in ihren Eigenschaften vergleichbaren Verbindungen, vom Kohlenstoff als Zentralatom ausgehend, führt über den Stickstoff und Sauerstoff von der IV. Gruppe des periodischen Systems über die V. und VI. zur siebenten, zu den Halogenen, in deren Molekülen sich das Urbild der anderen findet.

Beschreibung der Versuche.

Die zu den Messungen verwendeten Präparate lieferten folgende Analysen:

Chlor-trinitromethyl¹⁵), Sdp.₁₂ 32.5⁰.

0.3376, 0.3280 g Subst.: 0.2612, 0.2540 g AgCl (nach Carius).
Cl.C(NO₂)₃. Ber. Cl 19.12. Gef. Cl 19.14, 19.16.

Brom-trinitromethyl¹⁶), Sdp.₁₀ 56⁰.

Nach der Reduktion mit schwefliger Säure wurde das Bromid-Ion potentiometrisch mit n_{10} -AgNO₃-Lsg. titriert.

0.1783 g Subst.: 7.75 ccm n_{10} -AgNO₃-Lsg.
Br.C(NO₂)₃. Ber. Br 34.67. Gef. Br 34.74.

Das aus neutraler Kaliumjodid-Lösung ausgeschiedene Jod wurde mit n_{10} -Na₂S₂O₃-Lsg. titriert. 1 Mol. Brom-trinitromethyl entspricht 1 Mol. Halogen.

0.2559, 0.1123 g Subst.: 22.15, 9.70 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃-Lsg.
Br.C(NO₂)₃. Gef. 0.2549, 0.1115 g.

Jod-trinitromethyl¹⁶), Schmp. 55.5⁰.

Die Substanz wurde in Natronlauge gelöst und nach schwachem Ansäuern mit schwefliger Säure erwärmt, das gebildete Jod-Ion potentiometrisch mit n_{10} -AgNO₃-Lsg. titriert.

0.3500, 0.3374 g Subst.: 12.60, 12.15 ccm n_{10} -AgNO₃-Lsg.
J.C(NO₂)₃. Ber. J 45.83. Gef. J 45.69, 45.70.

Das zu den Versuchen benützte Brom-tricyanmethyl wurde in der früher angegebenen Weise dargestellt und durch Sublimation gereinigt¹⁾.

Gewogene Proben der Verbindungen wurden mit gemessenen Mengen Wasser von 25⁰ versetzt und die Auflösung durch heftiges Schütteln beschleunigt, zu der nie mehr als 2 Min. nötig waren. Die Leitfähigkeit, in einem Gefäß mit blanken Platin-Elektroden gemessen, stieg nur bei den Lösungen des Brom-tricyanmethyls schnell an, weniger rasch in denen des Jod-trinitromethyls und langsam in denen des Chlor- und Brom-trinitromethyls¹⁷⁾. Die Ursache der Steigerung des Leitvermögens ist bei den Ha-

¹⁵) E. Schmidt, R. Schuhmacher und H. Kuhlmann, B. 54, 1483 [1921].

¹⁶) A. Hantzsch, B. 39, 2478 [1906].

¹⁷) In der Lösung des Brom-trinitromethyls, welche rascher als die des Chlorprodukts ihr Leitvermögen änderte, war die Zunahme etwa 3% in der Zeit zwischen der 1. und 4. Minute seit Beginn der Auflösung, blieb also wesentlich kleiner als die aus Tabelle IV ersichtlichen Schwankungen innerhalb der einzelnen Versuche.

logen-trinitromethylen in der sekundären Disproportionierung der hypo-halogenigen Säuren zu Halogensäure und Halogenwasserstoff zu finden, während beim Brom-tricyanmethyl andersartige Folgereaktionen den schnelleren Anstieg bedingen und eine Extrapolation auf die Größe der Leitfähigkeit zu Beginn der Auflösung nötig machen, die bei den übrigen unterbleiben konnte.

Der Umrechnung der gemessenen spezif. Leitfähigkeiten in die gesuchte Konzentration der freien Säuren $H.C(CN)_3$ und $H.C(NO_2)_3$ lagen folgende Messungen zugrunde:

Tabelle II.

Konz. Mol./l 10^3	31.2	15.6	7.81	3.91	1.95	
Verd. l/Mol.	64	128	256	512	1024	
$H.C(NO_2)_3$ {	Λ_v^I	358	369	371	373	—
	$\kappa \cdot 10^4$	55.9	28.8	14.4	7.29	—
$H.C(CN)_3$ {	Λ_v^I	369	373	377	380	381
	Λ_v^{II}	369	378	384	385	387
	$\kappa^I \cdot 10^4$	57.6	29.2	14.8	7.42	3.72
	$\kappa^{II} \cdot 10^4$	57.7	29.6	15.0	7.52	3.78

Mit dem Index I sind die von Hantzsch und Rinckenberger²⁾ für $H.C(NO_2)_3$ und die von Hantzsch und Osswald³⁾ für $H.C(CN)_3$ gemessenen Daten bezeichnet; sie sind von $Siem^{-1}$ in Ohm^{-1} umgerechnet. Die mit II versehenen Angaben stellen eigene Bestimmungen dar, die an freier, aus Silbersalz und Bromwasserstoff gewonnener Säure $H.C(CN)_3$ angestellt wurden. Im folgenden gelten die Mittelwerte.

Die an den Lösungen der Halogenkörper gemessenen, um die Leitfähigkeit des Wassers jeweils verminderten, spezif. Leitfähigkeiten sind durchweg kleiner als die des bekannten Bereiches V 64—1024. Da von $C \cdot 10^3 = 15.6$ ($V = 128$) an mit der Verdünnung auf das Doppelte die spezif. Leitfähigkeit annähernd auf den halben Betrag fällt, so besteht zwischen lgC und $lg\kappa$ eine genügend gewahrte Linearbeziehung, welche, auf kleinere Werte für κ ausgedehnt, die Umdeutung des jeweils gemessenen spezif. Leitvermögens in die zu ihm gehörige Konzentration an freier Säure erlaubt. Sie geschah graphisch an einem Diagramm, in welchem die aus den bekannten, zusammengehörigen Daten für lgC und $lg\kappa$ bestimmte Gerade nach geringeren Werten für C und κ weitergeführt war¹⁸⁾.

In den folgenden Tabellen III und IV sind die Versuchs-Ergebnisse für das Chlor-trinitromethyl (III) und für das Brom-trinitromethyl (IV) zusammengestellt.

Spalte I verzeichnet die angewandte Menge Substanz, Spalte II die derart berechnete Menge Wasser, daß die in Spalte III notierte Konzentration (m) zustande kam, Spalte IV die sogleich gemessene spezif. Leitfähigkeit, aus welcher in der geschilderten Weise extrapolatorisch die in Spalte V verzeichnete dazugehörige Konzentration (h) an freier Säure graphisch ermittelt wurde. Hier, wie im folgenden, sind die Werte für die Konstante berechnet nach $K = \frac{h^3}{m - h}$.

¹⁸⁾ Da die Abhängigkeit zwischen lgC und $lg\kappa$ nicht vollkommen linear ist, kann die graphische Auswertung der gefundenen spezif. Leitfähigkeiten nicht exakt sein. Doch genügen die so ermittelten Konzentrationen an hydrolytisch gebildeter Säure zur Bestimmung der Größenordnung der Hydrolyse.

Tabelle III.
Hydrolyse des Chlor-trinitromethyls.

Cl. C(NO ₂) ₃ g	Wasser ccm	Konzentrat.	Spezif.	Konzentrat.	Konstante K. 10 ¹¹
		Cl. C(NO ₂) ₃ Mol./l. 10 ³ m	Leitfähigk. Ohm ⁻¹ . 10 ⁵	H. C(NO ₂) ₃ Mol./l. 10 ⁵ h	
0.0796	54.9	7.82	1.52	3.89	0.76
0.1038	75.1	7.82	1.61	4.17	0.92
0.0780 ¹⁹⁾	53.8	7.82	1.57	4.07	0.86
0.0712 ²⁰⁾	49.1	7.82	1.49	3.89	0.76
0.0522	72.0	3.91	1.35	3.55	1.1
0.0492	67.9	3.91	1.27	3.33	0.92
0.0442 ¹⁹⁾	61.0	3.91	1.19	3.02	0.71
0.0682 ²⁰⁾	94.1	3.91	1.19	3.02	0.71
0.0500	138	1.95	1.03	2.69	1.0
0.0520	143	1.95	0.88	2.29	0.63
0.0710 ¹⁹⁾	196	1.95	0.81	2.09	0.47
0.0488 ²⁰⁾	135	1.95	0.77	1.95	0.39
Mittel:					0.8

Tabelle IV.
Brom-trinitromethyl.

Br. C(NO ₂) ₃ g	Wasser ccm	Konzentrat.	Spezif.	Konzentrat.	Konstante K. 10 ¹¹
		Br. C(NO ₂) ₃ Mol./l. 10 ³ m	Leitfähigk. Ohm ⁻¹ . 10 ⁵	H. C(NO ₂) ₃ Mol./l. 10 ⁵ h	
0.0692	38.5	7.82	2.47	6.38	3.4
0.0770	42.9	7.82	2.63	6.84	4.1
0.0558 ²¹⁾	31.1	7.82	1.66	4.31	1.0
0.0816 ²¹⁾	45.4	7.82	1.97	5.13	1.7
0.0540 ²¹⁾	30.0	7.82	1.61	4.17	0.9
0.0416	46.3	3.91	1.64	4.36	2.0
0.0358	39.8	3.91	1.87	4.78	2.8
0.0402 ²¹⁾	43.7	3.91	2.54	6.60	7.4
0.0296 ²¹⁾	32.9	3.91	2.43	6.30	6.5
0.0144	32.1	1.95	2.26	5.89	8.4
0.0184	40.0	1.95	1.28	3.31	1.9
0.0194 ²¹⁾	43.2	1.95	1.14	2.95	1.3
0.0154 ²¹⁾	34.3	1.95	1.10	2.88	1.2
Mittel:					3

Der denkbare Einwand, die gemessene Leitfähigkeit rühre von einer Spur freier Säure her, welche in den Präparaten bereits vorhanden ist, also nicht erst durch Spaltung der Halogenkörper in der wäßrigen Lösung entsteht, wird durch die Meßergebnisse selbst entkräftet. In dem wahrscheinlichsten Fall der Anwesenheit geringer Mengen freien Trinitromethyl-wasserstoffs (Schmp. 25°, Sdp. ca. 100°) muß, wenn die Annahme einer Hydrolyse

¹⁹⁾ Erneut fraktioniertes Chlor-trinitromethyl.

²⁰⁾ Entsteht einem anderen Darstellungsgang.

²¹⁾ Das zu diesen Versuchen benützte Brom-trinitromethyl war erneut im Vakuum fraktioniert worden.

ausgeschlossen wird, die spezif. Leitfähigkeit bei der Verdünnung um das Doppelte auf den halben Betrag sinken (s. Tab. I). Tatsächlich jedoch tritt der Rückgang der spezif. Leitfähigkeit langsamer ein, und zwar so, daß die Mittelwerte der aus ihren Werten berechneten Konzentrationen an freier Säure der Massenwirkungs-Gleichung für den hydrolytischen Zerfall folgen.

Spuren der Halogene Chlor und Brom, von der Darstellung her den Halogenverbindungen anhaftend, können ebenfalls nicht für die Leitfähigkeits-Effekte verantwortlich sein, da diese an Präparaten verschiedener Herstellung und auch nach deren erneuter Reinigung durch Fraktionieren in der Größenordnung reproduzierbar bleiben.

Außerdem zeigten die bei 25⁰ gesättigten, farblosen Lösungen, welche aus den durch kräftiges Schütteln erhaltenen Emulsionen der Öle von Chlor- und Brom-trinitromethyl und nachfolgendes Klären in der Zentrifuge hergestellt waren, auch bei 5-maliger Wiederholung des Versuchs mit derselben Probe der Körper eine gleichbleibende Leitfähigkeit. Diese Konstanz beweist, daß nicht eine Verunreinigung durch Halogen oder Trinitromethylwasserstoff das Leitvermögen hervorruft, daß es vielmehr auf die Hydrolyse der Halogen-trinitromethyl-Verbindungen zurückzuführen ist.

		Konz. Mol./l
	×	H. C(NO ₂) ₃
Gesättigte Lsg. 25 ⁰ von Chlor-trinitromethyl	2.35 × 10 ⁻⁵	6.1 × 10 ⁻⁵
Gesättigte Lsg. 25 ⁰ von Brom-trinitromethyl	3.1 × 10 ⁻⁵	9.6 × 10 ⁻⁵

Da die Löslichkeit in Wasser von 25⁰, durch Titration des aus Kaliumjodid ausgeschiedenen Jods bestimmt, für das Chlorprodukt zu 1.2×10^{-2} Mol./l, für das Bromprodukt zu 1.7×10^{-2} Mol./l festgestellt wurde, berechnet sich der Hydrolysegrad für die beiden gesättigten Lösungen zu 0.5. Die an den verdünnten Lösungen ermittelten Konstanten liefern, für die Konzentration der gesättigten Lösungen ausgewertet, dieselben Beträge 0.4 bzw. 0.5. Die Grenze der Wahrnehmbarkeit der Gelbfärbung, welche Trinitromethyl-Ion seiner wäßrigen Lösung erteilt, wurde durch Versuche zu ca. $5 \cdot 10^{-5}$ Gramm-Ionen/l festgestellt. Da die gemessenen Konzentrationen an hydrolytisch gebildeter Säure bei den untersuchten Lösungen von Chlor- und Brom-trinitromethyl knapp an diese Konzentration heranreichen, ist erklärlich, warum die Lösungen, selbst die gesättigten, trotz ihrer Hydrolyse zu Trinitromethylwasserstoff farblos erscheinen.

Löslichkeit in Wasser von 25⁰ 22).

Cl.C(NO₂)₃: 10 ccm der Lösung verbrauchten:

2.50, 2.40; 2.42, 2.40, im Mittel 2.4 ccm n/10-Na₂S₂O₃-Lsg.

Br.C(NO₂)₃: 10 ccm der Lösung verbrauchten:

3.25, 3.75, 3.20; 3.40, 3.50, 3.41, 3.25, im Mittel 3.4 ccm-Na₂S₂O₃-Lsg.

Die Löslichkeit 25⁰ beträgt beim Chlor-trinitromethyl:

1.2×10^{-2} Mol.-l = 0.22 g/100 ccm-Lsg.,

beim Brom-trinitromethyl:

1.7×10^{-2} Mol./l = 0.39 g/100 ccm-Lsg.

²²⁾ Die Löslichkeit des Brom-tricyanmethyls wurde wegen seiner raschen Zersetzung in Wasser nicht exakt zu bestimmen versucht. Da eine Mol./64-Lsg. noch hergestellt werden kann, ist sie größer als 1.5×10^{-2} M/l.

Da bei 25° eine Mol./₁₀₂₄-Lösung von Jod-trinitromethyl herstellbar ist, beim Versuch, eine Mol./₅₁₂-Lösung zu gewinnen aber das Jodprodukt als Bodenkörper bleibt, liegt seine Löslichkeit zwischen 2 und $1 \cdot 10^{-3}$ Mol./l.; sie grenzt also an die des Jods: 1.3×10^{-3} Mol./l, 25°.

Die Lösungen des Jod-trinitromethyls sind durch hydrolytisch gebildeten Trinitromethyl-wasserstoff zu Beginn gelb gefärbt. Die Leitfähigkeit, von Anfang an beträchtlich, nimmt meßbar rasch zu infolge der Umwandlung von Hypojodit in Jodsäure und Jod. Doch kann die Menge des Jods, wie dies aus der Löslichkeit des Jodkörpers in Wasser hervorgeht, nicht zur Ausscheidung von festem Jod hinreichen, genügt aber, um die anfänglich rein gelbe Farbe der Lösungen, besonders der Mol./₁₀₂₄, nach rötlich-gelb hin mit der Zeit zu verändern. Die folgende Tabelle verzeichnet, wie vorher, die ausgeführten Messungen, wobei die nach der 1. und 5. Minute seit Zugabe des Wassers gefundene spezif. Leitfähigkeit angegeben ist. Die jeweils erst gemessene Leitfähigkeit diente zur Berechnung der angeführten Konzentration an freier Säure.

Tabelle V.

J.C(NO ₂) ₃ mg	Wasser ccm	Konzentrat.			Konzentrat.	
		J.C(NO ₂) ₃ Mol./l. 10 ³ (m)	Spezif. Leitfähigk. zu Beginn:	Ohm ⁻¹ . 10 ⁴ nach 5 Min.:	H.C(NO ₂) ₃ Mol./l. 10 ⁴ (h)	Konst. K. 10 ⁷
25.6	94.7	0.976	2.37	2.68	6.16	6.5
25.2 ²³⁾	93.2		2.23	2.84	5.76	4.8
11.8	91.3	0.488	1.32	1.62	3.40	2.7
14.6 ²³⁾	113.5		1.35	1.70	3.47	3.0
7.2	106.5	0.244	0.86	0.95	2.21	4.7
7.2 ²³⁾	106.5		0.84	0.94	2.16	3.6
Mittel:						4

In der vorangegangenen Abhandlung über das Brom-tricyanmethyl wurde bereits auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich der Bestimmung seiner Hydrolysen-Konstanten entgegenstellen. Die Leitfähigkeit frisch hergestellter Lösungen nimmt rasch zu. Es war daher notwendig, sie zeitlich zu verfolgen und aus dem Verlauf der Änderung den Rückschluß auf ihren Betrag zu Beginn der Auflösung zu ziehen. Da der Oxydationswert von wäßrigen Brom-tricyanmethyl-Lösungen, durch die Jod-Ausscheidung aus neutraler Kaliumjodid-Lösung gemessen, zeitlich abnimmt, Bromcyan als sekundäres Produkt in steigenden Mengen auftritt, so ist das Anwachsen der Leitfähigkeit nicht auf eine mit der Zeit fortschreitende Hydrolyse $\text{Br.C(CN)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H.C(CN)}_3 + \text{HOBr}$, sondern auf Folgereaktionen dieses ersten, im Augenblick der Auflösung verlaufenden Umsatzes zurückzuführen.

Die erhebliche Streuung der Werte analoger Versuche machte die Aufnahme von Kurvenscharen für die jeweils untersuchten Konzentrationen notwendig, um zu einem wahrscheinlichen Mittelwert für die ursprüngliche, nur von hydrolytisch gebildeter Säure herrührende Leitfähigkeit zu gelangen.

Tabelle VI gibt die Zusammenstellung der Messungen, die an Mol./₂₅₆ und Mol./₅₁₂-Lösungen ausgeführt wurden. Figur I stellt die Messungen an den Mol./₂₅₆ (I) und Mol./₅₁₂-Lösung (II) graphisch dar.

²³⁾ Das zu diesen Versuchen verwendete Präparat entstammt einem anderen Darstellungsgang.

Tabelle VI.

Spezif. Leitfähigkeit $\text{Ohm}^{-1} \cdot 10^4$ der Mol./256(I)- und Mol./512(II)-Lösungen von Bromtricyanmethyl.

Min.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I.													
—	2.35	2.60	3.00	3.30	—	—	—	4.18	—	—	—	—	—
2.00	2.35	2.60	—	—	—	—	—	4.10	—	—	—	4.78	—
—	2.46	2.66	3.00	3.32	3.61	—	—	4.10	—	—	—	—	5.01
2.09	2.50	—	3.18	—	3.68	—	—	4.18	—	—	—	—	4.89
—	2.36	2.76	3.10	3.38	—	—	—	4.10	—	—	—	—	4.89
—	2.50	2.88	3.12	3.46	3.76	—	—	4.28	—	—	—	—	—
II.													
1.51	1.70	1.94	2.13	2.26	—	—	—	2.71	—	—	—	—	3.19
1.47	1.68	1.96	2.13	—	2.42	—	—	2.74	—	—	—	—	3.19
1.67	—	—	2.26	—	—	—	2.67	—	—	2.94	—	—	3.16
—	—	—	—	2.26	—	—	2.54	—	2.85	—	—	—	3.18
—	1.74	—	—	—	—	—	2.61	—	—	—	3.12	—	—
1.51	1.77	1.95	2.13	—	2.44	—	—	2.72	—	—	—	—	3.12
1.47	1.70	1.93	2.17	—	—	—	2.73	—	—	2.98	—	—	3.18
1.57	1.81	2.02	2.20	—	2.57	—	—	2.80	—	—	—	3.09	—
1.55	—	1.96	2.27	—	2.61	—	—	2.84	—	3.04	—	3.20	—

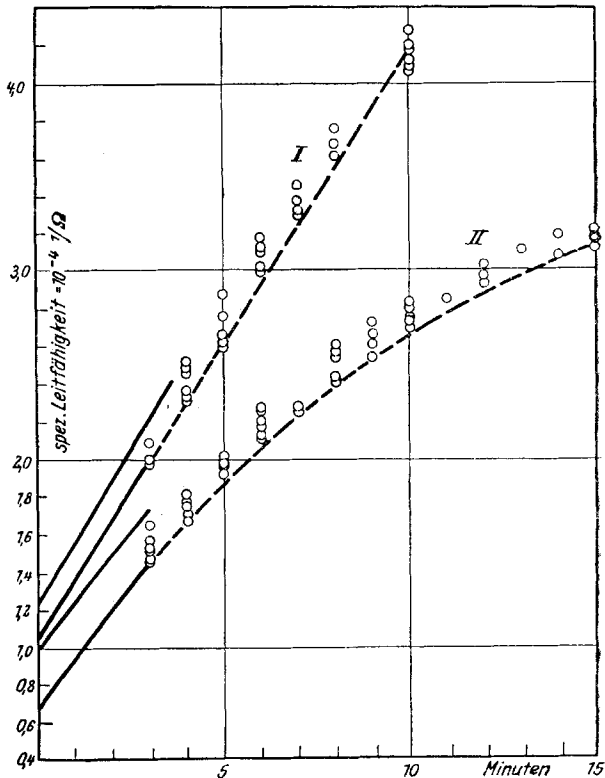


Fig. 1.

Die Extrapolation auf den gesuchten Wert des Leitvermögens zu Beginn, also vor dem Einsetzen der störenden Sekundärvorgänge, geschah graphisch (vergl. Fig. I). Tabelle VII vereinigt die so erhaltenen maximalen und minimalen Werte für die spezif. Leitfähigkeit und gibt zugleich die wie oben ermittelten dazugehörigen Konzentrationen an freier Säure H.C(CN)_3 , sowie die daraus berechneten Konstanten des hydrolytischen Gleichgewichts.

Tabelle VII.

Konzentrat. Br. C(CN)_3 Mol./l. $\cdot 10^3$	Spezif. Leitfähigk. $\text{Ohm}^{-1} \cdot 10^4$		Konzentrat. H.C(CN)_3 Mol./l. $\cdot 10^4$		Konstante K. $\cdot 10^9$		
	max.	min.	max.	min.	max.	min.	
3.91	1.25	1.05	3.24	2.75	10.8	3.3	
1.95	1.0	0.7	2.63	1.80	9.5	6.3	
Mittel:						7	

Die Zersetzungsspannung wurde wie früher bestimmt:

V	wäßrige $n/10$ - $\text{KC(NO}_2)_3$ -Lsg.											
	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Teilstriche am Ampèremeter	2	2	4	6	7	8	12	20	31	42	54	63

Trotz des bereits bei 1.6 beginnenden Anstiegs²⁴⁾ ist bei 2 Volt ein erneuter, rascher zu bemerken²⁵⁾.

²⁴⁾ Bei 1.6 Volt liegt die Abscheidungsspannung des Sauerstoffs aus Wasser, Le Blanc, Lehrbuch d. Elektrochemie [1925], S. 351.

²⁵⁾ Wengleich bei der Messung der Zersetzungsspannung die Abscheidung von freiem Trinitromethyl an der Anode als potential-bestimmender Vorgang unbewiesen ist, so deutet doch der Mangel eines bei niedrigerer Spannung einsetzenden erheblichen Stromdurchgangs auf das Fehlen elektrochemischer Umsetzungen hin. Die Abscheidungsspannung des Trinitromethyl-Ions kann nicht geringer, aber vielleicht höher sein.

Als Beispiel der Übereinstimmung der aus der Zersetzungsspannung abgeleiteten relativen Affinität mit dem chemischen Verhalten sei eine Messung an dem azido-dithio-kohlensauren Natrium, $\text{CS}_2\text{N}_3\cdot\text{Na}$ von F. Sommer²⁶⁾ erwähnt. Die Zersetzungsspannung der wäßrigen $n/10$ -Lsg. des Salzes betrug 1.1 Volt, war also niedriger als die Abscheidungsspannung des Jods aus $n/10$ -Kaliumjodid-Lösung mit 1.15—1.20. Die von A. Browne, A. Hoel, G. Smith und F. Swezey²⁷⁾ angegebene Darstellungsmöglichkeit des halogen-artigen Disulfids $[\text{CS}_2\text{N}_3]_2$ durch Verdrängen des Anions $\text{CS}_2\text{N}_3'$ aus seinem Alkalisalz mittels Jods steht damit in Einklang.

²⁶⁾ B. 48, II 1833 [1915].

²⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2541 [1923].