

durchgeführt worden, der elektromotorisch die Dissoziationskonstante K_a von Essigsäure in Methylalkohol-Wassergemischen bestimmte und lineare Abhängigkeit des K_a von $1/D$ fand. Nach seiner Methode ist eine Berechnung von K_c -Werten und damit eine Prüfung des *Debye-Hückel'schen* Grenzesetzes unmöglich¹⁾.

Prinzipiell wäre in Fig. 1 ein S-förmiges Einmünden der Kurve in die theoretische Grenzneigung bei noch kleineren Konzentrationen möglich. Wahrscheinlicher ist, dass die unerwartet grossen Abweichungen darauf zurückzuführen sind, dass nicht ein reines Lösungsmittel, sondern ein Lösungsmittelgemisch vorliegt. Bevor über die Art der Verteilung der beiden verschiedenen Lösungsmittelmolekeln in der Umgebung des Ions etwas bekannt ist, kann weder über die Bedeutung eines K_a etwas ausgesagt werden, noch können irgendwelche theoretischen Schlüsse aus den Messungen gezogen werden.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut
der Universität, März 1938.

49. Über die Löslichkeit der Pikrinsäure in Wasser und wässrigen Elektrolytlösungen

von H. v. Halban und H. Kortschak.

(8. III. 38.)

Wie in der vorhergehenden Arbeit²⁾ dargelegt, war beabsichtigt, die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten der nichtdissoziierten Molekeln und des mittleren Aktivitätskoeffizienten der Ionen der Pikrinsäure von der Ionenkonzentration auf Grund von Messungen der Löslichkeit und optischen Bestimmungen des Dissoziationsgrades zu ermitteln, wie dies für das α -Dinitrophenol geschehen war³⁾. Es wurde deshalb die Löslichkeit der Pikrinsäure in reinem Wasser und in wässrigen Lösungen von Salzen und Säuren möglichst sorgfältig bestimmt. Inzwischen hat sich aber gezeigt, dass die Dissoziationsgrade der Pikrinsäure in einigermaßen konzentrierten Lösungen von Salzen zu gross sind, als dass die für eine genügend genaue Bestimmung der K_c -Werte notwendige Genauigkeit der Extinktionsmessungen erreicht werden könnte. In Lösungen von Säuren andererseits, wo diese Schwierigkeit nicht bestünde, macht sich ein Einfluss des Wasserstoffions auf den Extinktionskoeffizienten des Pikrations geltend, den man nicht getrennt ermitteln kann⁴⁾.

¹⁾ Vgl. H. v. Halban und G. Kortüm, loc. cit.

²⁾ H. v. Halban und M. Seiler, Helv. 21, 385 (1938).

³⁾ H. v. Halban, G. Kortüm und M. Seiler, Z. physikal. Ch. [A] 173, 449 (1935).

⁴⁾ Vergleiche die vorangehende Arbeit, ferner H. v. Halban und M. Seiler, Z. physikal. Ch. [A] 181, 70 (1937).

Es ist also vorläufig nicht möglich, unsere Löslichkeitsbestimmungen für den ursprünglich ins Auge gefassten Zweck zu verwerten. Da aber diese Löslichkeitswerte, insbesondere soweit es sich um Lösungen anderer Elektrolyte handelt, zweifellos genauer sind, als die bisher in der Literatur vorhandenen¹⁾ und da überdies das Material in bezug auf derartige Löslichkeitsbeeinflussungen noch nicht sehr umfangreich ist, scheint es uns angebracht, unser Zahlenmaterial zu veröffentlichen, umsomehr, als dadurch zum Teil ältere Angaben berichtigt werden.

Obwohl die Löslichkeit der Pikrinsäure schon öfter gemessen worden ist, herrscht unter den verschiedenen Bestimmungen, wie aus Tabelle 1 zu sehen ist, keine Übereinstimmung. Bei den Messungen bei 20° sind die von *Brönsted* wohl die zuverlässigsten. Seine Angabe wird auch durch unser Resultat genau bestätigt. Bei 25° können keine der früheren Bestimmungen Anspruch auf grössere Genauigkeit als 1—2% machen. Innerhalb dieser Fehlergrenze fällt unser Wert für diese Temperatur mit denen von *Schreiner*²⁾, *Flatt*²⁾ und *Knox* und *Richards*²⁾ zusammen.

In noch viel höherem Grade gilt das Gesagte bei den Messungen mit Salz- oder Säure-Zusatz, wo von vornherein die meisten Autoren sich mit qualitativen Ergebnissen begnügten. Obwohl *Levin*²⁾ eine Genauigkeit von 0,6% angibt, sind seine Messungen, wie auch aus seinem Wert für die Löslichkeit der reinen Säure hervorgeht, ganz unbrauchbar, wahrscheinlich weil er der wässerigen Lösung auch Benzol zusetzte, um rasche Lösung der Säure zu erzielen. Die Messungen *Stepanow's*²⁾ in Salzsäure sind rein qualitativ, dagegen sind die Bestimmungen von *Knox* und *Richards*²⁾ in Salpetersäure, sowie die von *Schreiner*²⁾ mit Natriumchlorid-Zusatz wohl auf einige Prozent genau.

Bei der Wahl der Zusätze ist ausschlaggebend, dass chemische Reaktion mit der Pikrinsäure nicht stattfinden darf. Kalium- und Bariumsalze (vgl. *Qvist*²⁾) zum Beispiel bilden unlösliche Pikrate, wie auch die Kobaltkomplexe und die meisten Tetra-alkyl-ammoniumsalze. (Bei den Tetra-alkyl-ammoniumsalzen, wo über ein lösliches Pikrat berichtet worden ist, waren es jeweils nicht krystallisierbare Verbindungen. Da die Reinheit der Präparate so wichtig ist, wurde auf Verwendung dieser Stoffe verzichtet). Hydrolysierende Salze sind auch nicht zu gebrauchen wegen der Reaktion



so dass Pikrat, nicht Pikrinsäure, in der Lösung vorhanden ist. Wegen der schwachen zweiten Dissoziationsstufe der Schwefelsäure sind die Sulfate aus diesem Grunde als Zusatz nicht brauchbar.

¹⁾ Vergleiche die unten angeführten Literaturstellen.

²⁾ Vergleiche die in Tabelle 1 aufgeführte Literatur.

(Der ausserordentlich grossen „Löslichkeitserhöhung“, die *Levin* und *Schreiner* durch Sulfatzusatz erhielten, liegt in Wirklichkeit diese Reaktion zugrunde.) Auch die Benzolsulfonsäure ist zu schwach.

Die Löslichkeitsgrenze des betreffenden Pikrats darf natürlich auf keinen Fall überschritten werden. (Vergleiche die letzten Werte in *Schreiner's* Messungen mit Natriumchlorid-Zusatz.) Ein besonderes Beispiel bilden die Bestimmungen von *Molnar*, der angeblich die Löslichkeit der Pikrinsäure in alkalischer Lösung gemessen hat!

Bei den Anionen ist die Reihenfolge steigenden Einsalzeffektes Cl' , Br' , NO_3' , ClO_4' die Ordnung der Ionengrösse. Natriumsalze wirken stärker einsalzend als die von Lithium, dagegen Strontiumsalze weniger als Calciumsalze. Das zweite Minimum, von dem *Molnar*¹⁾, in Salzsäure bei etwa 3-n., und in Salpetersäure bei etwa 1,6-n. berichtet, existiert nicht.

Auf eine Diskussion der Theorien der Löslichkeitsbeeinflussung kann hier verzichtet werden, da sie an anderer Stelle erfolgt ist²⁾.

Ergebnisse.

Wir stellen der Übersicht halber zunächst die von uns bei 20 und 25° gefundenen Löslichkeiten in reinem Wasser mit denen der andern Autoren zusammen.

Tabelle 1.

20°		25°	
<i>Findlay</i> ³⁾	0,0526	<i>Findlay</i> ³⁾	0,0590
<i>Sisley</i> ⁴⁾	0,0613	<i>Schreiner</i> ⁸⁾	0,0575
<i>Marchand</i> ⁵⁾	0,0530	<i>Levin</i> ⁹⁾	0,05328
<i>Dolinski</i> ⁶⁾	0,0479	<i>Sata</i> ¹⁰⁾	0,0487
<i>Brönsted</i> ⁷⁾	0,0515	<i>Rutten</i> ¹¹⁾	0,0581
<i>Kortschak</i>	0,05151	<i>Knox</i> ¹²⁾	0,0578
		<i>Flatt</i> ¹³⁾	0,0552
		<i>Kortschak</i>	0,05684

1) *J. Molnar*, C. r. **201**, 61 (1935).

2) *H. v. Halban*, *G. Kortüm* und *M. Seiler*, loc. cit.

3) *A. Findlay*, Soc. **84**, 1217 (1902).

4) *P. Sisley*, Bl. [3] **27**, 901 (1902).

5) *J. Marchand*, J. pr. [2] **44**, 92 (1909).

6) *J. H. Dolinski*, B. **38**, 1835 (1905).

7) *J. N. Brönsted*, Z. physikal. Ch. **78**, 286 (1912).

8) *E. Schreiner*, Z. anorg. Chem. **138**, 319 (1924).

9) *M. Levin*, Z. physikal. Ch. **55**, 520 (1906).

10) *N. Sata* und *K. Kurano*, Koll. Z. **65**, 283 (1933).

11) *W. P. Jorissen* und *J. Rutten*, C. **1909**, I. 1607.

12) *J. Knox* und *M. B. Richards*, Soc. **115**, 508 (1919).

13) *R. Flatt* und *A. Jordan*, Helv. **16**, 37 (1933).

Im Folgenden geben wir zunächst in Tabellenform die einzelnen erhaltenen Werte.

Tabelle 2.
Löslichkeit der Pikrinsäure bei 25°.

Schütteldauer in Stunden	Löslichkeit
1 ¹⁾	0,05665
2 ¹⁾	0,05677
20	0,05683
20	0,05679
48	0,05684
48	0,05694
72	0,05690
120	0,05682
120	0,05689
24 (Erst 1 bei 40°) .	0,05684
24 (Erst 1 bei 40°) .	0,05674
Mittelwert	0,05684 ± 0,00010

Tabelle 3.
Löslichkeit der Pikrinsäure bei 20°.

0,05152
0,05158
0,05144
Mittelwert 0,05151 ± 0,00007

Tabellen 4—17: Löslichkeit der Pikrinsäure in Salz- und Säure-Lösungen.

Tabelle 4.

C _{NaCl}	C _{Pikrinsäure}	μ ²⁾	√μ
0,00944	0,05247	0,06191	0,2488
0,02773	0,05325	0,08076	0,2842
0,04643	0,05416	0,10059	0,3172
0,07362	0,05533	0,12895	0,3591
0,1289	0,05695	0,18592	0,4312
0,2754	0,05858	0,3340	0,5779
0,3143	Natriumpikrat ausgefallen.		

Tabelle 5.

C _{NaBr}	C _{Pikrinsäure}	μ ²⁾	√μ
0,02296	0,05344	0,0764	0,2764
0,1078	0,05708	0,1649	0,4061
0,2330	0,05898	0,2920	0,5404

¹⁾ Nicht im Mittelwert inbegriffen.

²⁾ Vgl. Anm. ¹⁾ auf S. 396.

Tabelle 6.

C_{NaClO_4}	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,00853	0,05240	0,06093	0,2469
0,03186	0,05520	0,08706	0,2950
0,06792	0,05728	0,1252	0,3539
0,09938	0,05912	0,1585	0,3981
0,3177	0,06716	0,3849	0,6199

Tabelle 7.

C_{NaNO_3}	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,01908	0,05330	0,07238	0,2690
0,04891	0,05508	0,1040	0,3225
0,09000	0,05712	0,1471	0,3836
0,1870	0,06106	0,2481	0,4981
0,3067	0,06322	0,3699	0,6082

Tabelle 8.

C_{LiCl}	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,00664	0,05250	0,05914	0,2432
0,00901	0,05258	0,06159	0,2481
0,02050	0,05308	0,07360	0,2713
0,02791	0,05309	0,08621	0,2936
0,05841	0,05392	0,1123	0,3351
0,1285	0,05538	0,1839	0,4289
0,5415	0,05251	0,5940	0,7707
1,088	0,04453	1,132	1,064
2,707	0,02299	2,730	1,652

Tabelle 9.

C_{LiBr}	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,0422	0,05356	0,0958	0,3095
0,1070	0,05538	0,1624	0,4031
0,1936	0,05636	0,2500	0,5000
0,4136	0,05549	0,4691	0,6849
0,7336	0,05136	0,7850	0,8600
1,178	0,04354	1,222	1,106

¹⁾ Da die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure in den verschiedenen Lösungen nicht bekannt ist, wurde die Säure zur Berechnung der „ μ “ als völlig dissoziiert angenommen.

Tabelle 10.

C_{LiClO_4}	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,01801	0,05282	0,0708	0,2661
0,06604	0,05527	0,1213	0,3483
0,1052	0,05702	0,1622	0,4027
0,1951	0,05784	0,2529	0,5029
0,4279	0,06056	0,4885	0,6990

Tabelle 11.

C_{LiNO_3}	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,02156	0,05288	0,0744	0,2728
0,05306	0,05496	0,1080	0,3287
0,09266	0,05625	0,1489	0,3859
0,1256	0,05723	0,1829	0,4276
0,2723	0,05984	0,3322	0,5764
0,4973	0,06087	0,5582	0,7471
0,5674	0,06114	0,6285	0,7928
0,6943	0,06114	0,7554	0,8691
1,091	0,05976	1,151	1,0729
1,322	0,05840	1,381	1,1750

Tabelle 12.

C_{CaCl_2}	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,01856	0,05424	0,1656	0,4069
0,04071	0,05618	0,3004	0,5481
0,1240	0,05934	0,8033	0,8963
0,2108	0,06083	1,326	1,151
0,2507	0,06112	1,565	1,251
0,3072	0,06170	1,905	1,380
0,4709	0,06101	2,886	1,699
0,8170	0,05866	4,961	2,227
1,167	0,05360	7,056	2,656
1,489	0,04785	8,982	2,997
2,316	0,01346	13,91	3,729

¹⁾ Da die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure in den verschiedenen Lösungen nicht bekannt ist, wurde die Säure zur Berechnung der „ μ “ als völlig dissoziiert angenommen.

Tabelle 13.

$C_{\text{Ca(NO}_3)_2}$	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,01690	0,05564	0,1570	0,3961
0,03477	0,05813	0,2667	0,5162
0,1118	0,06434	0,735	0,8570
0,1231	0,06480	0,803	0,8963
0,1738	0,06618	1,108	1,053
0,2484	0,06845	1,555	1,247
0,3400	0,07015	2,110	1,453
0,6909	0,06955	4,215	2,052

Tabelle 14.

$C_{\text{Sr(NO}_3)_2}$	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,00849	0,05401	0,1049	0,3238
0,02000	0,05575	0,1757	0,4191
0,04575	Strontiumpikrat ausgefallen.		

Tabelle 15.

C_{HCl}	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,02438	0,03802	0,06240	0,2498
0,1062	0,02056	0,1268	0,3561
0,2930	0,009860	0,3029	0,5508
0,5906	0,006075	0,5967	0,7725
1,108	0,004572	1,113	1,056
2,202	0,004511	2,206	1,459
3,171	0,004948	3,176	1,780
4,802	0,007048	4,809	2,190

Tabelle 16.

C_{HClO_4}	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,03615	0,03549	0,07164	0,6277
0,0859	0,01737	0,1033	0,3214
0,2291	0,01360	0,2427	0,4927
1,051	0,01069	1,062	1,031
1,730	0,01490	1,745	1,321
2,292	0,01842	2,310	1,520

¹⁾ Da die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure in den verschiedenen Lösungen nicht bekannt ist, wurde die Säure zur Berechnung der „ μ “ als völlig dissoziiert angenommen.

Tabelle 17.

C_{HNO_3}	$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$\mu^1)$	$\sqrt{\mu}$
0,03031	0,03386	0,06417	0,2533
0,0411	0,03011	0,07121	0,2668
0,1246	0,02033	0,1449	0,3807
0,2369	0,01457	0,2515	0,5015
0,3641	0,01039	0,3745	0,6120
0,783 ²⁾	0,00829	0,791	0,890
(0,8533	0,00961	0,863	0,928)
(0,9647	0,01038	0,975	0,987)
0,983 ³⁾	0,00804	0,991	0,996
1,039 ²⁾	0,00834	1,047	1,024
1,487 ²⁾	0,00882	1,486	1,219
(1,681	0,01325	1,694	1,302)
1,742 ³⁾	0,00946	1,751	1,323

Die in den Tabellen enthaltenen Werte sind auch, in graphischer Darstellung, in den Figuren 1 und 2 wiedergegeben.

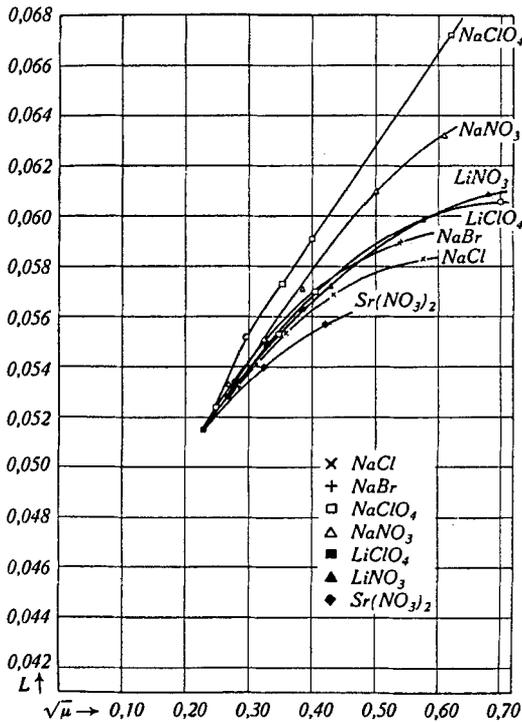


Fig. 1. Löslichkeit der Pikrinsäure in Salzlösungen.

¹⁾ Da die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure in den verschiedenen Lösungen nicht bekannt ist, wurde die Säure zur Berechnung der „ μ “ als völlig dissoziiert angenommen. ²⁾ Diese Lösungen wurden nur eine Stunde geschüttelt.

³⁾ Diese Lösungen wurden auf 30° erwärmt, dann eine Stunde geschüttelt. Einklammerte Werte wurden verworfen. Vgl. S. 395.

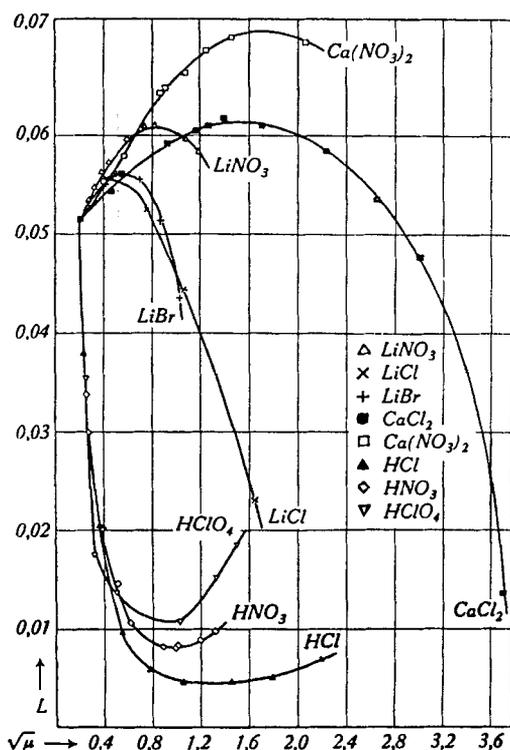


Fig. 2. Löslichkeit der Pikrinsäure in Salz- und Säurelösungen.

Experimentelles.

Bezüglich der verwendeten Apparatur kann auf die Veröffentlichung von *H. v. Halban*, *G. Kortüm* und *M. Seiler*¹⁾ sowie auf die Dissertationen von *M. Seiler* und *H. Kortschak*, Zürich 1936, verwiesen werden. Es sei hier über die Arbeitsweise nur folgendes bemerkt. (Bezüglich Einzelheiten sei auf die Dissertation von *H. Kortschak* verwiesen.)

Die Konzentrationsbestimmung geschah bei den Lösungen mit Salzzusatz durch Titration gegen Bariumhydroxydlösung. Die letztere wurde direkt gegen Pikrinsäure standardisiert; ein Vergleich mit bekannter Salzsäure-Lösung zeigte jedoch niemals einen Unterschied. Phenolphthalein gibt in pikrinsaurer Lösung einen ausgezeichneten Endpunkt, der sehr scharf, leicht zu sehen und reproduzierbar ist. Es waren jeweils zwei Vergleichslösungen vorhanden von derselben Salz- und Pikrinsäure-Konzentration wie die Unbekannte, deren eine neutral, die andere schwach sauer war. (Meist wurden von der „Spünlösung“²⁾ erst 20 cm³ roh titriert, was

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Vgl. Diss.

die endgültige Titration ungemein erleichterte.) Die benützte Bürette war geeicht; die Ablesegenauigkeit betrug bei einem Inhalt von 50 bis 100 cm³ 0,05 cm³. Die Konzentration der Lauge wurde immer so gewählt, dass zwischen 50 und 100 cm³ zur Neutralisation nötig waren.

Bei den Messungen mit sauren Zusätzen kommt eine Bestimmung durch Titration natürlich nicht in Frage. Hier wurde die Pikrinsäurekonzentration auf lichtelektrischem Wege bestimmt¹⁾. Nachdem der ungefähre Verlauf der Kurve durch zwei oder drei Versuchsmessungen festgestellt war, konnten die Vergleichslösungen mit der nötigen Gleichheit der Konzentration an Salz und Pikrinsäure mit der Unbekannten gemacht werden.

Nur in salpetersaurer Lösung, bei einer Konzentration über 0,8-n. war eine langsame Reaktion mit der Pikrinsäure zu bemerken, die sich in einer starken Streuung der Messpunkte nach längerer Schütteldauer äusserte. Deswegen wurde hier die Schütteldauer auf eine Stunde herabgesetzt und jeweils einmal die ungesättigte Lösung geschüttelt, und einmal vorher kurze Zeit auf 30° erwärmt, damit das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht wurde. Für diese Punkte kann eine grössere Genauigkeit als 1% nicht beansprucht werden.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich.

50. Untersuchungen über Acetylierungsreaktionen unter Verwendung von Acetyl-d₃-verbindungen

von H. Erlenmeyer, H. Süllmann und H. Schenkel.

(11. III. 38.)

Zahlreiche Beobachtungen erbrachten den Beweis, dass der Tierkörper auf die verschiedensten Stoffe acetylierend einzuwirken vermag. In neuerer Zeit wurde im Zusammenhang mit der Frage nach dem Acetylierungsmechanismus des Cholins das Problem erörtert, welche Verbindungen bei einer solchen Acetylierungsreaktion als Acetyldonatoren dienen können. *Edgar Stedman* und *Ellen Stedman*²⁾ finden, dass bei Zusatz von acetessigsäurem Natrium die Acetylcholinbildung im Gehirnbrei um 50% erhöht wird und schliessen daraus,

“this substance, or one of its derivatives, is therefore provisionally considered to be a possible precursor”

¹⁾ Vgl. die vorangehende Arbeit.

²⁾ *Biochem. J.* **31**, 817 (1937); *Nature* **141**, 39 (1938).