

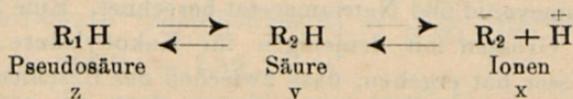
stoff¹⁾ und Dimethylpyron²⁾. Uebrigens äusserte sich ja Hr. Hantzsch selber dahin, dass »abnorm wachsende Affinitätsconstanten nicht mehr als ein Hinweis für das Vorhandensein von Ionisationsisomerie zu betrachten sind«³⁾.

Riga, Physico-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

345. J. von Zawidzki: Zur Theorie der Pseudosäuren.

(Eingegangen am 24. Mai 1904.)

Auf Grund der zahlreichen Experimentaluntersuchungen von Hantzsch darf man voraussetzen, dass es sog. Pseudosäuren giebt, welche in wässrigen Lösungen eine theilweise intramolekulare Umlagerung zu echten Säuren erfahren, die ihrerseits in Ionen zerfallen. Da diese beiden Vorgänge zu Gleichgewichten führen sollen, so müssen sie durch das Massenwirkungsgesetz geregelt werden. Im allgemeinen kann man sie als ein zusammengesetztes Gleichgewicht auffassen, nämlich:



Bezeichnet man mit c das in einem Liter Wasser aufgelöste Grammmolekulargewicht der Pseudo-äure und mit z , y bzw. x die im Gleichgewichtszustande vorhandenen Concentrationen der einzelnen Stoffgattungen, nämlich der Pseudosäure, der echten Säure und der einzelnen Ionen, wobei natürlich $z + y + x = c$ bleibt, so müssen nach dem Massenwirkungsgesetz zwischen diesen Grössen folgende Beziehungen bestehen:

$$\frac{x^2}{y} = k_1 \dots \dots \dots (1)$$

und

$$\frac{y}{z} = k_2 \dots \dots \dots (2),$$

von welchen die erste die »eigentliche« Dissociationsconstante der echten Säure, die zweite die »Isomerisationsconstante« der Pseudosäure darstellt.

¹⁾ Bei 25° $K_b = 1.5 \cdot 10^{-14}$ und bei 40.2° $K_b = 3.7 \cdot 10^{-14}$. (Walker, Wood, Journ. chem. Soc. 83, 484; Wood, Journ. chem. Soc. 83, 568 [1903]).

²⁾ Bei 0° $K_b = 0.26 \cdot 10^{-14}$; bei 25° $K_b = 3.0 \cdot 10^{-14}$ und bei 40.2° $K_b = 6.5 \cdot 10^{-14}$ (Walden, diese Berichte 34, 4185 [1901] und Wood, l. c.).

³⁾ Diese Berichte 32, 3074 [1899].

Aus (1): (2) ergibt sich noch eine dritte Gleichung:

$$\frac{x^2}{z} = k_1 \cdot k_2 \dots \dots \dots (3).$$

Nun überlegen wir uns, welche Beziehungen durch die üblichen Experimentalmethoden zur Bestimmung der Dissociationsconstanten, insbesondere durch die Leitfähigkeitsmethode und die Hydrolyse-methode, geliefert werden.

Was die Leitfähigkeitsmethode anbetrifft, so giebt sie das Verhältniss des ionisirten zu dem nichtionisirten Antheil einer aufgelösten Verbindung an, also auf die Lösung einer Pseudosäure angewandt, die Beziehung:

$$\frac{x^2}{c-x} = k_e \dots \dots \dots (4)$$

oder, da $c-x = z+y$ ist:

$$\frac{x^2}{z+y} = k_e \dots \dots \dots (4a).$$

Setzt man in diese Gleichung den Werth von y aus (2) ein, so folgt:

$$\frac{x^2}{z} = k_e (1+k_2)$$

und unter Berücksichtigung von (3):

$$k_e = \frac{k_1 \cdot k_2}{(1+k_2)} \dots \dots \dots (5).$$

Aus dieser Gleichung folgt unmittelbar, dass die nach der Leitfähigkeitsmethode ermittelte Dissociationsconstante (k_e) einer Pseudosäure stets kleiner als ihre »eigentliche« Dissociationsconstante (k_1) sein muss und nur dann mit derselben zusammenfallen kann, wenn die Isomerisationsconstante (k_2) unendlich gross wird, d. h. wenn in der Lösung keine Pseudosäure, sondern nur die echte Säure vorhanden ist.

Jetzt betrachten wir die Hydrolyse des Natriumsalzes einer sehr schwachen Säure bezw. einer Pseudosäure. Dieser Vorgang kann durch die Gleichung:



oder einfacher durch:



schematisch dargestellt werden.

Setzt man näherungsweise, wegen der starken Dissociation des Natriumhydrats, die Concentration der Hydroxylionen gleich derjenigen des freien Natriumhydrats, ebenso die Concentration der \bar{R}_2 -Ionen gleich derjenigen des unzersetzten Salzes und schliesslich wegen der

äusserst schwachen Dissociation der echten Säure die Concentration von R_2H gleich derjenigen der freien Säure, so ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{\text{Conc. d. Säure} \times \text{Conc. d. Base}}{\text{Conc. d. Salzes}} = \text{Const.}$$

oder, wenn durch die chemischen Symbole zugleich auch die Concentrationen der betreffenden Stoffe ausgedrückt werden:

$$\frac{R_2H \cdot OH^-}{R_2} = K \quad (6)$$

und durch Einsetzen des Werthes für R_2H aus Gl. (1):

$$\frac{R_2 \cdot H^+ \cdot OH^-}{R_2 \cdot K_1} = K$$

oder schliesslich:

$$k_1 = \frac{k_{H_2O}}{k} \quad (7).$$

Diese letzte Gleichung besagt, dass das Verhältniss der Dissociationsconstante des Wassers zu der Constante der Hydrolyse des Natriumsalzes einer Pseudosäure die »eigentliche« Dissociationsconstante dieser Letzteren ergibt. Hat man also für irgendwelche Pseudosäure zunächst ihre »scheinbare« Dissociationsconstante (k_e) aus der Leitfähigkeit und hierauf ihre »eigentliche« Dissociationsconstante (k_1) aus der Hydrolyse des Natriumsalzes experimentell bestimmt, so ist damit, laut der Gleichung:

$$k_2 = \frac{k_e}{k_1 - k_e} \quad (8),$$

auch die »Isomerisationsconstante« der Pseudosäure zu der echten Säure festgestellt worden.

Aus Hantzsch und Barth's¹⁾ Angaben lassen sich beispielsweise für eine Reihe von Pseudosäuren folgende Isomerisationsconstanten (k_2) berechnen:

1. Isonitrosomethylphenylpyrazolon . . < als 0.154
2. Isonitrosomethylpyrazolon < als 0.139
3. Isonitrosodiketohydrinden < als 0.111
4. *o*-Toluchinonoxim < als 0.0198
5. *p*-Chinonoxim < als 0.0187
6. Isonitrosothiohydantoïn < als 0.00306
7. Aethylnitrolsäure < als 0.000778
8. Isatoxim = 0.00138
9. Aethylisatoxim < als 0.00467
10. Isonitrosoaceton < als 0.0506

¹⁾ Diese Berichte 35, 210 [1902].

Wie man sieht, bewegen sich ihre Werthe in ziemlich weiten Grenzen von 0.15 bis etwa 0.0008. Damit scheint aber ihre Mannigfaltigkeit keinesfalls erschöpft zu sein, denn es giebt bekanntlich viele Pseudosäuren, wie z. B. das Nitroform und Cyanoform, welche in wässrigen Lösungen fast ausschliesslich als echte Säuren auftreten, für die also k_2 sehr gross sein müsste.

Gehen wir mit dem Verallgemeinern noch weiter, so könnte man einerseits die echten Säuren als Pseudosäuren mit fast unendlich grosser Isomerisationsconstante — andererseits aber die nichtleitenden Wasserstoffverbindungen als Pseudosäuren mit äusserst kleiner Isomerisationsconstante auffassen.

Diese Betrachtungen wurden durch die Mittheilung des Hrn. Hantzsch über die Kakodylsäure¹⁾ veranlasst. Inzwischen hat Hr. Kauffmann²⁾ über dieselbe Frage eine theoretische Untersuchung veröffentlicht, in welcher er zu dem entgegengesetzten Schlusse kommt, dass nämlich »bei den Salzen von Pseudosäuren, trotz der Umlagerung bei der Salzbildung, eine völlig normale Hydrolyse zu erwarten ist« — und dass das Massenwirkungsgesetz die beobachteten, zu niedrigen Werthe der Hydrolyse nicht zu erklären vermag.

Angesichts dieses directen Widerspruches prüfte ich mehrmals den Gang meiner Ueberlegungen, konnte aber in denselben weder einen logischen Denkfehler, noch irgend welche falsche Voraussetzung auffinden — und entschloss mich deshalb zu deren Veröffentlichung.

Riga. Physico-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

346. August Klages: Zur Kenntniss der Styrole.

[VI. Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. April 1904.)

1. Ueber Δ^2 -Styrole.

Nach der Stellung der Aethylendoppelbindung zur Arylgruppe theilt man die Styrole in Δ^1 -, Δ^2 -, Δ^3 -Styrole ein. Für die Benzol-Kohlenwasserstoffe, die noch eine Doppelbindung mehr in der Seitenkette enthalten, schlage ich den Namen »Styrolene« vor. Kohlenwasserstoffe mit drei doppelten Bindungen in der Seitenkette werden Styrodiëne, solche mit vier Styrotriëne genannt u. s. f.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1076 [1904]; vergl. auch die vorangehende Mittheilung.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 618 [1904].