

werden kann, denn aus der bei -7° gemessenen Zerfallsgeschwindigkeitskonstante und einer Aktivierungswärme von ca. 15 kcal ergibt sich für 20° für die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante $2,3 \times 10^3$. Zu einer direkten Bestimmung der Aktivierungswärme des Zerfalls wären natürlich genaue Messungen der Geschwindigkeit des letzteren bei 2 Temperaturen erforderlich.

Wir haben, nachdem wir von der Veröffentlichung von *Thiel* und *Logemann* Kenntnis erhalten hatten, auch einen orientierenden Versuch bei 0° an dem von diesen Autoren untersuchten System Chloranil-Dimethylanilin ausgeführt. Um den Löslichkeiten des Chloranils einerseits, des Chlorwasserstoffs andererseits Rechnung zu tragen, wurde eine Lösung der Komponenten in Toluol, mit einer solchen von Chlorwasserstoff in Alkohol zusammenströmen gelassen. Ein Kontrollversuch ohne Chlorwasserstoff zeigte, dass, wohl infolge der Verwendung zweier verschiedener Lösungsmittel, die Mischung an der ersten Meßstelle noch nicht vollständig war, doch ergab sich bei dem Versuch mit Chlorwasserstoff ein Zeiteffekt, der deutlich grösser war als ohne Chlorwasserstoff, an der ersten Meßstelle, und noch nicht vollständige Entfärbung an der zweiten Meßstelle, während an dieser ohne Chlorwasserstoff die Mischung bereits vollständig war. Aus den erhaltenen Daten kann man die Zerfallsgeschwindigkeit nur sehr roh schätzen, sie liegt aber wenigstens in der gleichen Zehnerpotenz wie bei dem System Dinitrobenzol-Diäthylanilin.

Augenblicklich sind wir mit der Untersuchung der Bildung und Entfärbung von Jodstärke beschäftigt. In beiden Fällen ergibt sich auch bei Zimmertemperatur ein gut messbarer Zeiteffekt. Über die Ergebnisse soll in einer zweiten Veröffentlichung berichtet werden.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der
Universität, April 1935.

88. Über Beziehungen zwischen Redoxpotentialen und Aciditätspotentialen bei organischen Derivaten der Arsensäure¹⁾

von H. Erlenmeyer und E. Willi.

(23. IV. 35.)

Im Anschluss an die *N. Brönsted'sche* Formulierung der Säuren- und Basen-Gleichgewichte hat *G. Schwarzenbach*²⁾ formal die Ana-

¹⁾ Für die Unterstützung unserer Arbeiten möchten wir auch an dieser Stelle der „*Roche-Studienstiftung*“ unseren besten Dank sagen.

²⁾ Helv. 13, 870 (1930).

logie zwischen Säuren-Basen-Gleichgewichten und Redox-Gleichgewichten ausgearbeitet. Gilt für ein Redoxsystem die Gleichung:

$$\pi = \pi_{\text{ox}} + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{(\text{Ox})}{(\text{Re})}$$

so lautet entsprechend für ein Säure-Base-Gleichgewicht die Beziehung:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{ac}} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(\text{Säure})}{(\text{Base})}$$

Die Charakterisierung eines Redoxsystems erfolgt durch Angabe des Redoxpotentials π_{ox} ; formal entspricht dieser Grösse im Säure-Base-Gleichgewicht das von *Schwarzenbach* eingeführte Normalaciditätspotential $\varepsilon_{\text{ac}}^1$).

Wir hatten seinerzeit im Zusammenhang mit immuno-chemischen Versuchen gezeigt, dass die p-Aminophenyl-arsinsäure (Atoxylsäure) mit der reduzierten Stufe dieser Säure ein Redoxsystem bildet²). In diesem Derivat der Phenyl-arsinsäure ist nun sowohl der das Redoxpotential als auch der das Aciditätspotential liefernde Teil der Molekel in dem Arsinsäurerest $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ enthalten. Da zahlreiche substituierte Phenyl-arsinsäuren bekannt sind, von denen zu vermuten war, dass sie mit der entsprechenden reduzierten Stufe Redoxsysteme bilden, so bot sich die uns interessierende Möglichkeit, bei einer grösseren Zahl von substituierten Phenyl-arsinsäuren den Einfluss von Strukturänderungen im Phenylrest gleichzeitig in seiner Wirkung auf das Redoxpotential³) und auch auf das Aciditätspotential⁴) derselben $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ -Gruppe zu beobachten.

Der Übergang bei den beiden zur Beobachtung kommenden Gleichgewichten besteht für das $\frac{\text{Ox}}{\text{Re}}$ -Gleichgewicht in der Aufnahme von negativen Elektronen durch die oxydierte Stufe der Molekel, für das $\frac{\text{Säure}}{\text{Base}}$ -Gleichgewicht in der Abgabe von positiv geladenen Protonen (H^+) durch die Säure. Die mit einer Änderung der Struktur im Phenylrest auftretende Veränderung der elektrostatischen Verhältnisse in der Molekel sollte demnach die Aufnahme von negativen Elektronen und die Abgabe von positiven Protonen in der $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ -Gruppe in erster Annäherung im gleichen Sinne beeinflussen. Die

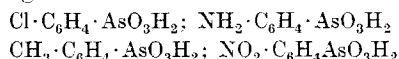
¹) Siehe dazu *G. Schwarzenbach*, Z. physikal. Ch. [A] **172**, 234 (1935) und *E. Wiberg*, Z. physikal. Ch. [A] **171**, 1 (1934); **172**, 237 (1935).

²) Bioch. Z. **266**, 355 (1933); Helv. **17**, 308 (1934).

³) Über Redoxpotentiale strukturverwandter Flavine siehe *R. Kuhn* und *G. Morazzi*, B. **67**, 1220 (1934). Redoxpotentiale von Alloxanthin-Derivaten gibt *Bülmann*, B. **63**, 2188 (1930), Stoffe, an denen sich auch die hier gegebene Frage experimentell angreifen lässt.

⁴) Über die Beeinflussung der Acidität organischer Säuren durch verschiedene Substituenten siehe z. B. *G. Schwarzenbach* und *H. Egli*, Helv. **17**, 1183 (1934).

mitzuteilenden Versuche sind bisher nur mit folgenden p-substituierten Säuren ausgeführt worden:



Das Ergebnis der Messungen, in Tabelle 1 zusammengestellt¹⁾, zeigt sowohl für das Redoxpotential π'_{ox} als auch für das Aciditätspotential ε'_{ac} die Sonderstellung der p-Nitrophenyl-arsinsäure, d. h. es zeigt die stärkste Säure das schwächste Oxydationspotential.

Tabelle 1.

Säuren	π'_{ox} in Volt	$K'_1 \times 10^4$	ε'_{ac} in Volt
$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$	+ 0,604	1,00	- 0,232
$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$	+ 0,605	1,86	- 0,218
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$	+ 0,607	3,15	- 0,202
$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$	+ 0,586	9,09	- 0,176

Es wirkt demnach die $-\text{NO}_2$ -Gruppe gegenüber den andern untersuchten Gruppen im gleichen Sinne auf das Aciditätspotential (erleichtert Abgabe von H^+) und auf das Redoxpotential (erleichtert Aufnahme von Elektronen bzw. erschwert deren Abgabe), Einflüsse, die qualitativ aus rein elektrostatischen Verhältnissen verstanden werden könnten. Von den anderen untersuchten Säuren kann die Atoxylsäure nicht ohne weiteres wegen des amphoteren Charakters der Molekel zum Vergleich herangezogen werden. Es fällt jedoch auf, dass die Aciditätspotentiale der drei isosteren Säuren²⁾ in einem stärkeren Masse differieren, während die Redoxpotentiale praktisch den gleichen Wert aufweisen. Ob hier das von uns angewandte Messverfahren zu ungenaue Werte ergibt, oder ob und in welcher Weise die beiden Gleichgewichtspotentiale in verschiedenem Masse auf Substitutionen, die zu ähnlichen Molekeln führen, ansprechen, müssen erst weitere Messungen mit empfindlicheren Methoden und an einem grösseren Material ergeben.

Experimenteller Teil.

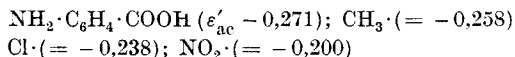
1. Darstellung der Säuren.

I_{ox} $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$, Atoxylsäure³⁾, wurde aus Atoxyl gewonnen und ergab bei der Analyse:

157,8 mg Subst. verbrauchten 10,60 cm^3 0,13656-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{NAs}$ Ber. As 34,5; Gef. As 34,4%

¹⁾ Wir geben π'_{ox} ; k' ; ε'_{ac} an, da unseren Berechnungen die „Konzentrationen“ und nicht die „Aktivitäten“ der betreffenden Stoffe zugrundeliegen.

²⁾ Die Werte für ε'_{ac} bei den entsprechenden p-Phenyl-carbonsäuren zeigen die gleiche Reihenfolge:



³⁾ Ehrlich und Bertheim, B. **40**, 3292 (1907).

- I_{re} $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, p-Aminophenyl-arsenoxyd, wurde aus Atoxylsäure durch Reduktion mit Phenylhydrazin¹⁾ gewonnen.
147,3 mg Subst. verbrauchten 15,10 cm³ 0,08955-n. Jod
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NAs}$ Ber. As 34,2; Gef. As 34,41% (34,15%)
- II_{ox} $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$, p-Methylphenyl-arsinsäure wurde durch Diazotieren von p-Toluidin in Gegenwart von arseniger Säure gewonnen²⁾.
192,7 mg Subst. verbrauchten 13,10 cm³ 0,13656-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{As}$ Ber. As 34,7; Gef. As 34,8%
- II_{re} $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}$, p-Methylphenyl-arsenoxyd wurde durch Reduktion der entsprechenden Verbindung mit fünfwertigem Arsen in methyllalkoholischer Lösung mit Schwefeldioxyd und Jodwasserstoffsäure als Katalysator gewonnen.
93,4 mg Subst. verbrauchten 11,10 cm³ 0,08955-n. Jod
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{OAs}$ Ber. As 41,2; Gef. As 39,9%
- III_{ox} $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$, p-Chlorphenyl-arsinsäure wurde durch Diazotieren von p-Chloranilin und Einwirken von Natriumarsenit in schwach alkalischer Lösung nach Bart²⁾ gewonnen.
348,8 mg Subst. verbrauchten 21,18 cm³ 0,13656-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{ClAs}$ Ber. As 31,7; Gef. As 31,1%
- III_{re} $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}$, p-Chlorphenyl-arsenoxyd wurde aus der entsprechenden Verbindung mit fünfwertigen Arsen durch Reduktion mit Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure als Katalysator gewonnen.
167,7 mg Subst. verbrauchten 18,10 cm³ 0,08955-n. Jod
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OClAs}$ Ber. As 37,0; Gef. As 36,2%
- IV_{ox} $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$, p-Nitrophenyl-arsinsäure wurde nach Bart³⁾ aus p-Nitranilin und Natriumarsenit erhalten.
217,8 mg Subst. verbrauchten 12,70 cm³ 0,13656-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{NAs}$ Ber. As 30,3; Gef. As 29,8%
- IV_{re} $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}$, p-Nitrophenyl-arsenoxyd wurde durch Reduktion der entsprechenden Verbindung mit fünfwertigen Arsen mit Schwefeldioxyd und Jodwasserstoffsäure als Katalysator gewonnen.
188,7 mg Subst. verbrauchten 19,0% 0,08955-n. Jod
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NAs}$ Ber. As 35,19; Gef. As 33,8%

2. Messung der Redoxpotentiale.

Auf Grund von Vorversuchen wurden die Redoxpotentiale in einer Lösung, die 5-n. in bezug auf CH_3COOH war und 1-n. in bezug auf HCl , bestimmt. Auf diese Weise konnten 0,01-m. Lösungen der Arsinsäuren erhalten werden, und die Potentialeinstellung erfolgte mit der notwendigen Geschwindigkeit. Zur Beschleunigung der Potentialeinstellung fügten wir diesmal Methylenblau (0,001 Mol/Liter) hinzu⁴⁾. Gemessen wurde bei 37° C die E.M.K. einer Kette, bestehend aus einer normal Kalomelektrode als Normalelektrode

¹⁾ Ehrlich und Bertheim, B. 43, 920 (1910).

²⁾ Bart, D.R.P. 250 264.

³⁾ Bart, loc. cit.

⁴⁾ Siehe G. Holst, Z. physikal. Ch. [A] 169, 1 (1934).

und der zu untersuchenden Lösung — geschlossenes Gefäß in Stickstoffatmosphäre — in die zwei getrennt geführte Platinelektroden eintauchten. Es wurde jeweils das Potential an den beiden Platinelektroden nacheinander bestimmt. Als Messinstrument stand uns ein Potentiometer der Firma *Hartmann & Braun* zur Verfügung. Die Gleichgewichtspotentiale stellten sich ungefähr in einer Stunde ein und stimmten für die beiden verschiedenen Platinelektroden auf $\pm 0,001$ Volt überein. Bei Wiederholung der Messungen mit verschiedenen Lösungen ergab sich eine Übereinstimmung der π'_{ox} -Werte auf $\pm 0,005$ Volt.

Potential der normal-Kalomelektrode gegen H_2 -Elektrode in Standardacetat = 0,554 Volt, daraus $\varepsilon_h = 0,554 - 0,2673 = 0,2867$, d. i. das Potential unserer normal-Kalomelektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode. Die zur Messung kommenden Lösungen wurden vor dem Versuch auf ihren $As^V:As^{III}$ Gehalt analysiert.

A. Versuche mit Atoxylsäure.

Gemessen wurden 3 Lösungen: $As^V:As^{III} = 5:1; 1:1, 1:5$.

Zusammensetzung der Lösungen.

- Lösung 5 : 1** 8,333 Millimol/l $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2 = 0,1808$ g/100 cm³
 1,666 Millimol/l $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO \cdot 2 H_2O = 0,0365$ g/100 cm³
 in 31,5 cm³ Eisessig + 68,5 cm³ 1,430-n. HCl
 10 cm³ Lösung 5 : 1 verbrauchten 1,58 cm³ 0,02107-n. Jod
 Ber. As^{III} 1,249 mg; Gef. As^{III} 1,247 mg
- Lösung 1 : 1** 5,0 Millimol/l $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2 = 0,1085$ g/100 cm³
 5,0 Millimol/l $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO \cdot 2 H_2O = 0,1095$ g 100 cm³
 in 31,5 cm³ Eisessig + 68,5 cm³ 1,430-n. HCl
 10 cm³ Lösung 1 : 1 verbrauchten 1,15 cm³ 0,08955-n. Jod
 Ber. As^{III} 3,748 mg; Gef. As^{III} 3,742 mg
 Nach der Titration wurden 1,0 Millimol/l Methylenblau = 0,0287 g/90 cm³ Lösung zugegeben.
- Lösung 1 : 5** 1,666 Millimol/l $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2 = 0,0381$ g/100 cm³
 8,333 Millimol/l $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO \cdot 2 H_2O = 0,1825$ g 100 cm³
 in 31,5 cm³ Eisessig + 68,5 cm³ 1,430-n. HCl
 10 cm³ Lösung 1 : 5 verbrauchten 7,91 cm³ 0,02107-n. Jod
 Ber. As^{III} 6,246 mg; Gef. As^{III} 6,248 mg
 Nach der Titration wurden 1,0 Millimol/l Methylenblau = 0,0287 g/90 cm³ Lösung zugegeben. Messtemperatur 37°.

$\frac{C_{As^V}}{C_{As^{III}}}$	E M K	π in Volt gef.	π in Volt berech.
5 : 1	0,335	0,622	0,6256
1 : 1	0,317	0,604	π'_{ox}
1 : 5	0,298	0,585	0,5824

B. Versuche mit p-Methylphenyl-arsinsäure.

Zusammensetzung der Lösungen.

Lösung 1 : 1 5,0 Millimol/l $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2 = 0,1080 \text{ g/100 cm}^3$
 5,0 Millimol/l $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} = 0,0910 \text{ g/100 cm}^3$
 in 31,5 cm³ Eisessig + 68,5 cm³ 1,430-n. HCl
 10 cm³ Lösung 1 : 1 verbrauchten 4,74 cm³ 0,02107-n. Jcd
 Ber. As^{III} 3,748 mg; Gef. As^{III} 3,744 mg
 Nach der Titration wurden 1,0 Millimol/l Methylenblau = 0,0287 g/90 cm³
 Lösung zugegeben. Messtemperatur 37°.

$\frac{C_{\text{As}^{\text{V}}}}{C_{\text{As}^{\text{III}}}}$	E M K	π in Volt gef.	
1 : 1	0,318	0,605	π'_{ox}

C. Versuche mit p-Chlorphenyl-arsinsäure.

Zusammensetzung der Lösungen.

Lösung 1 : 1 5,0 Millimol/l $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2 = 0,1182 \text{ g/100 cm}^3$
 5,0 Millimol/l $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} = 0,1012 \text{ g/100 cm}^3$
 in 31,5 cm³ Eisessig + 68,5 cm³ 1,430-n. HCl
 10 cm³ Lösung 1 : 1 verbrauchten 4,745 cm³ 0,02107-n. Jod
 Ber. As^{III} 3,748 mg; Gef. As^{III} 3,747 mg
 Nach der Titration wurden 1,0 Millimol/l Methylenblau = 0,0287 g/90 cm³
 Lösung zugegeben. Messtemperatur 37°.

$\frac{C_{\text{As}^{\text{V}}}}{C_{\text{As}^{\text{III}}}}$	E M K	π'_{ox} in Volt
1 : 1	0,320	0,607

D. Versuche mit p-Nitrophenyl-arsinsäure.

Zusammensetzung der Lösungen.

Lösung 5 : 1 8,333 Millimol/l $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2 = 0,2050 \text{ g/100 cm}^3$
 1,666 Millimol/l $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} = 0,0355 \text{ g/100 cm}^3$
 in 31,5 cm³ Eisessig + 68,5 cm³ 1,430-n. HCl
 10 cm³ Lösung 5 : 1 verbrauchten 1,59 cm³ 0,02107-n. Jod
 Ber. As^{III} 1,249 mg; Gef. As^{III} 1,256 mg
 Nach der Titration wurden 1,0 Millimol/l Methylenblau = 0,0287 g/90 cm³
 Lösung zugegeben.

Lösung 1 : 1 5,0 Millimol/l $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2 = 0,1230 \text{ g/100 cm}^3$
 5,0 Millimol/l $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} = 0,1065 \text{ g/100 cm}^3$
 in 31,5 cm³ Eisessig + 68,5 cm³ 1,430-n. HCl
 10 cm³ Lösung 1 : 1 verbrauchten 4,73 cm³ 0,02107-n. Jod
 Ber. As^{III} 3,748 mg; Gef. As^{III} 3,736 mg
 Nach der Titration wurden 1,0 Millimol/l Methylenblau = 0,0287 g/90 cm³
 Lösung zugegeben.

Lösung 1:1 Eine gleich wie oben hergestellte Lösung ergab bei der Analyse:
 10 cm³ Lösung 1:1 verbrauchten 4,75 cm³ 0,02107-n. Jod
 Ber. As^{III} 3,748 mg; Gef. As^{III} 3,751 mg
 Messtemperatur 37°.

$\frac{CAs^V}{CAs^{III}}$	EMK	π in Volt gef.	π in Volt ber.
5:1	0,322	0,609	0,6076
1:1	0,2985	0,5855	π'_{ox}
1:1	0,299	0,586	π'_{ox}

3. Bestimmung der Aciditätspotentiale.

Da wir für unsere Untersuchungen nur vergleichbare Werte anstreben, nahmen wir die Messungen vorwiegend mit Hilfe der Chinhydron-Elektrode vor¹⁾, nachdem vergleichende Versuche mit verschiedenen Methoden uns von deren Brauchbarkeit überzeugt hatten.

Als Hilfelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode mit einem Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode $\epsilon_h = +0,2497$ Volt. Gemessen wurde bei 18° C.

Tabelle 2²⁾.

Ver- such	NH ₂ ·C ₆ H ₄ ·AsO ₃ H ₂				CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·AsO ₃ H ₂			
	EMK	C	Elek- trode	$K'_1 \times 10^4$	EMK	C	Elek- trode	$K'_1 \times 10^4$
1	0,432	0,005	H ₂	1,00	0,2788	0,005	Chin.	1,83
2	0,272	0,005	Chin.	1,05	0,2710	0,0025	Chin.	1,86
3	0,441	0,0025	H ₂	0,95	0,2792	0,005	Chin.	1,88
Mittel				1,00				1,86
Ver- such	Cl·C ₆ H ₄ ·AsO ₃ H ₂				NO ₂ ·C ₆ H ₄ ·AsO ₃ H ₂			
	EMK	C	Elek- trode	$K'_1 \times 10^4$	EMK	C	Elek- trode	$K'_1 \times 10^4$
1	0,2876	0,005	Chin.	3,24	0,300	0,005	Chin.	9,33
2	0,2880	0,005	Chin.	3,13	0,2994	0,005	Chin.	8,91
3	0,2780	0,0025	Chin.	3,08	0,2908	0,0025	Chin.	9,09
Mittel				3,15				9,09

¹⁾ Dissoziationskonstanten aliphatischer Arsinsäuren wurden in letzter Zeit bestimmt von H. J. Baker und C. C. Bolt, R. 54, 186 (1935).

²⁾ In der Tabelle 2 gibt C die Konzentration an; H₂ bedeutet Wasserstoffelektrode; Chin. Chinhydronlektrode; K'_1 die Dissoziationskonstante.

Die Aciditätspotentiale berechnen sich hieraus nach der Gleichung:

$$\epsilon'_{ac} = \frac{R T}{F} \cdot \ln K'$$

für die Säuren $H_2O_3As \cdot C_6H_4 \cdot X$ in Volt zu:

-X	-NH ₂	-CH ₃	-Cl	-NO ₂
ϵ'_{ac}	- 0,232	- 0,218	- 0,202	- 0,176

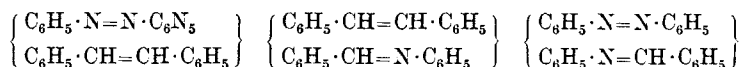
Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

89. Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirkung bei Pyrazolonderivaten¹⁾

von H. Erlenmeyer und Ernst Willi.

(25. IV. 35.)

Von H. G. Grimm sind eine grössere Anzahl von isosteren Verbindungen, und zwar besonders solche, die durch den Hydrid-Verschiebungssatz verknüpft sind, auf die Fähigkeit zur Bildung von Mischkrystallen untersucht worden²⁾. Wir möchten hier über eine entsprechende Untersuchung an einem isosteren Verbindungspaar berichten, das besonderes Interesse beansprucht, indem beiden Stoffen eine pharmakologische Bedeutung zukommt. Diese Verbindungen sind Dimethylamido-antipyrin (Pyramidon) und Isopropyl-antipyrin; sie unterscheiden sich, indem im Isopropyl-antipyrin der Stickstoff des Pyramidons durch das Pseudostickstoffatom CH ersetzt ist. Nach Grimm ist die isomorphe Vertretbarkeit des Paares $-N=$, $-CH=$ an fünf Beispielen untersucht worden und es wurde für drei Fälle die Bildung von Mischkrystallen festgestellt³⁾.



Während die bisher untersuchten Stoffe den Stickstoff als $-N=N-$ bzw. als $-N=CH-$ enthalten, enthält Pyramidon N in der $-N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ -Gruppe. Wir haben das Schmelzdiagramm der beiden

¹⁾ 5. Mitteilung über Pseudoatome und isostere Verbindungen; 4. Mitteilung: Z. physikal. Ch. [B] **27**, 404 (1935).

²⁾ H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus, Z. physik. Ch. [B] **14**, 169 (1931).

³⁾ Über die Ähnlichkeit von N und CH siehe auch die Wirkungsquerschnitte von $(CH_3)_3N$ und $(CH_3)_3CH$ F. Schmieder, Z. El. Ch. **36**, 700 (1930) und G. Bähr über die Verwandtschaft von $HC \equiv CH$ und $HC \equiv N$, Z. physikal. Ch. [A] **168**, 363 (1934).