

222. J. Alfred Mjöen: Ueber die Polymethacrylsäure.

[Mittheilung aus dem I. chem. Univ.-Laborat. Leipzig.]

(Eingegangen am 5. Mai.)

A. Darstellung aus der beim Verseifen von Römisch-Camillenöl gewonnenen Methacrylsäure.

Die Umwandlung der flüssigen Methacrylsäure in ein weisses, amorphes Pulver, welche bei verschiedenen Gelegenheiten beobachtet worden ist¹⁾, findet nicht nur statt, wenn die betreffende Säure mit Wasserdämpfen überdestillirt wird oder mit Salzsäure in Berührung kommt, sondern es erleidet auch fast reine Methacrylsäure diese Veränderung von selbst nach längerem Aufbewahren schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Hr. Professor Wislicenus, auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit unternahm, besass mehrere Flaschen solcher Methacrylsäure, die durch längeres Stehen — über ein Jahr — zum grossen Theil in die weisse, amorphe Modification umgewandelt war.

Dieses Gemisch wurde durch Absaugen und Waschen mit Aether zum grössten Teil von der noch unveränderten flüssigen Säure befreit. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die weisse amorphe Substanz zur Reinigung in Alkohol von 99.8 pCt. gelöst und mit wasserfreiem Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt. Auf diese Weise erhielt ich die Polymethacrylsäure als ein leichtes, flockiges, amorphes, weisses Pulver.

Das Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit reinem Aether hat hauptsächlich den Zweck, alles Wasser zu entfernen, und nur, wenn dies gelingt, kann man die polymere Säure als ein flockiges, leichtes Pulver gewinnen.

Die Elementaranalyse der Säure ergab folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_4H_6O_2$.

Procente: C 55.81, H 6.97.

Gef. » » 55.99, 55.75, • 7.01, 7.04.

Zur Controlle wurde ausserdem die Säure mit zehntel-normaler Kalilauge titirt; zu diesem Zweck in einem kleinen Ueberschuss zehntel-normaler Kalilauge gelöst und mit zehntel normaler Salzsäure zurücktitirt. Sehr scharf war der Neutralisationspunkt nicht.

Die wasserfreie Säure	In $\frac{n}{10}$ KOH gelöst	In $\frac{n}{10}$ HCl zurücktitirt	Gebraucht	Berechnet
1. 0.243 g	30 ccm	1.8 ccm	28.2 ccm	28.3 ccm
2. 0.215 g	30 ccm	4.9 ccm	25.1 ccm	25.0 ccm

¹⁾ Ann. d. Chem. 188, 47; 195, 82 u. 92; 200, 65; Paul, Dissertation Tübingen 1876.

Es ergibt sich daraus, dass die Polymethacrylsäure $n\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ n-basisch ist.

B. Darstellung der polymeren Methacrylsäure aus Citronensäure.

Aus Citronensäure stellte ich die Methacrylsäure nach dem Verfahren von Paul mit einigen kleinen Aenderungen her.

Bromwasserstoffsäure wurde benutzt zur Ueberführung des Citronensäureanhydrids in Citrabrombrenzweinsäure. Chlorwasserstoffsäure wurde auch versucht, aber mit weniger Erfolg.

Zur Polymerisirung der Methacrylsäure wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Im geschlossenen Rohre bei $130-140^\circ$ verwandelte sich fast das ganze Quantum in eine feste porcellanartige Masse, mit der gleichen Menge Eisessig oder Salzsäure erhitzt ebenfalls. Die amorphe Masse haftete fest an den Wänden, löste sich schwer in Alkohol und konnte selbst mit Ammoniak schwer entfernt werden. Durch Erhitzen am Rückflusskühler gelang es mir, das polymere Product als eine lockere weisse Masse zu gewinnen, welche sich leicht in Alkohol löste. Beim Stehenlassen polemisiert die Säure sich schnell, besonders beim Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure. Eine solche Portion wurde nach Verlauf eines Jahres steinhart.

Eine Elementaranalyse und Titirung mit $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge der aus Citronensäure gewonnenen Polymethacrylsäure ergab ähnliche Werthe wie mit der aus Römisch-Camillenöl gewonnenen.

Eigenschaften der Polymethacrylsäure.

Bei der Beschreibung der Bereitung von Polymethacrylsäure wurde erwähnt, dass dieselbe sich reichlich in Alkohol löse und aus dieser Lösung mittels Aether gefällt werden könne. Auch die wasserfreie Säure löst sich in Alkohol ebenso reichlich, aber die Lösung geht langsamer vor sich.

In Wasser löst die Polymethacrylsäure sich nicht so schnell wie in Alkohol. Lässt man die wasserfreie Säure mit kaltem Wasser mehrere Tage stehen, so löst sie sich unter Aufquellen allmählich auf. Die wasserhaltige Säure dagegen löst sich schon nach einigen Stunden. Solche Lösungen, welche 4, 5 oder 6 pCt. Säure enthielten, gingen leicht durch ein Filter und färbten Lakmuspapier deutlich, aber nicht stark rot. Die concentrirtesten Lösungen der Säure, welche ich unter den Händen hatte, enthielten 17 pCt. Säure; sie waren dickflüssig, zäh und wasserhell.

Aus der wässrigen Lösung wird die Säure, gerade wie aus der alkoholischen, mit Aether ausgefällt. Ebenso wird sie durch Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure), sowie durch Zugabe einer Kochsalzlösung niedergeschlagen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Polymethacrylsäure momentan aufgenommen, dagegen ist concentrirte Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne jede Einwirkung auf sie; mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade aber geht die Lösung schnell vor sich. Es findet hierbei so gut wie keine Oxydation statt, denn nach dem Erkalten scheidet sich die grösste Menge unverändert wieder aus¹⁾. Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat, Chromsäure etc. ergaben sämtlich negative Resultate.

In Phenol ist die Polymethacrylsäure etwas löslich, in Aceton fast unlöslich, in kaltem wie heissem Chloroform ganz unlöslich, sowie auch in Benzol und Eisessig.

In Kalilauge scheint die Säure sich leichter zu lösen, als in Wasser, auch wenn viel weniger als die zur Neutralisation nöthige Menge KOH vorhanden ist. Z. B.:

0.86 g Säure (10 Moleküle) wurden einmal mit 10 ccm Kalilauge (1 Mol.), ein andermal 0.86 g Säure mit 10 ccm Wasser übergossen. Letzteres gebrauchte etwa 3-mal soviel Zeit zur vollständigen Lösung. Wahrscheinlich wird im ersten Fall ein saures Salz gebildet, welches dann leichter löslich ist, als die Säure selbst. In dieser Flüssigkeit lösten sich weitere Mengen der Säure, bis bei einem Gehalt von 21—22 pCt. die Lösung so dick und zähflüssig wurde, dass sie nur schwierig aus dem Gefäss gegossen werden konnte. Sie war aber noch vollständig homogen und klar und würde wahrscheinlich abermals weitere Mengen Säure aufgenommen haben.

Angeichts dieser Löslichkeitsverhältnisse ist es mir unverständlich, wie Fittig und Engelhorn in ihrer Abhandlung über ungesättigte Säuren²⁾ zu dem Resultate kommen konnten, dass die Säure »in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich sei«. Sie untersuchten allerdings die polymere Säure nur in Form einer gummiartigen Masse, welche beim Eintrocknen »porcellanartiges Aussehen« annahm. Aber auch die Substanz, die ich auf dem oben angegebenen Wege von demselben porcellanartigen Aussehen erhielt, zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse: sie war langsam aber reichlich löslich sowohl in Alkohol wie in Wasser, abgesehen von anderen nicht indifferenten Lösungsmitteln.

Die Polymethacrylsäure besitzt Eigenschaften, welche man bei colloiden Körpern häufig findet. So quillt sie z. B. langsam in Wasser auf, ehe sie sich löst, wird auch mechanisch gefällt, z. B. von Kochsalzlösung, Mineralsäuren etc. Wäre sie nun in der That colloïd, so könnte ihre Auflösung in Wasser nur eine scheinbare sein, selbst

¹⁾ Mehrere Versuche, in dieser Weise die Säure krystallinisch zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

²⁾ Ann. d. Chem. 200, 70.

wenn sie durch ein Filter ginge — gehen doch auch Bacterien durch ein Filter. Aber nicht auf Grund dieser möglichen colloidalen Eigenschaften wurde in der Fittig-Engelhorn'schen Abhandlung die Löslichkeit der Säure in Frage gestellt, sondern es wurde betont, sie gehe nicht durch ein Filter. Wie später gezeigt werden soll, diffundirt die Säure sogar durch Pergamentpapier.

Beim Erhitzen auf 150° im Trockenschrank beginnt die Polymethacrylsäure sich gelblich zu färben. Eine deutlich sichtbare Zersetzung fängt jedoch erst bei 200° an, und bei 300° verflüchtigt die Substanz sich, ohne vorher zu schmelzen. Bei dem Versuch, die Säure im Vacuum zu destilliren, ging sie unter Ausscheidung von Kohle in ein braunes Oel über, ohne dass eine Spur von Methacrylsäure regenerirt wurde.

Eine alkoholische Lösung der Säure nahm nach mehrere Monate langem Stehen einen unverkennbaren Estergeruch an. Doch konnten durch Aether nur so geringe Mengen des Esters erhalten werden, dass eine Untersuchung ohne jede Aussicht war. Leider gelang es nicht, einen Ester nach anderen Methoden darzustellen. Beim Einleiten z. B. von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Säure wurde dieselbe, wenn die Lösung concentrirt war, einfach ausgefällt; war die alkoholische Lösung verdünnt, so fand keine Fällung statt, es bildeten sich aber nur Spuren des Esters, deren Untersuchung keinen lohnenden Erfolg bot.

Molekulargewichtsbestimmungen der Polymethacrylsäure.

A. Nach der Siedepunktmethode in alkoholischer Lösung.
Angewandt 16.9817 g. K. für Alkohol = 11.5

$$M = \frac{Kp. 100}{P. E.}$$

Säure:	Erh. d. Siedep.:	Gefunden:	Mittel:	Berechnet für
1. 0.3722 g	0.0430	586	} = 678	8 (C ₄ H ₆ O ₂) = 688
2. 0.6312 »	0.0630	678		7 (C ₄ H ₆ O ₂) = 602
3. 0.8649 »	0.0760	770		

Die obigen Molekulargewichtsbestimmungen können natürlich nicht Anspruch auf Genauigkeit machen. Alles, was man daraus überhaupt schliessen kann, ist, dass das Molekulargewicht der Säure sehr gross ist, und dass es ungefähr bei 7- oder 8-mal der einfachen Formel C₄H₆O₂ oder ungefähr 688 zu suchen ist.

B. Nach der Leitfähigkeitsmethode.

Die Basicität einer Säure aus der elektrischen Leitungsfähigkeit ihrer Alkalisalze zu bestimmen, ist von Hrn. Prof. Ostwald in der

fünften Abhandlung seiner »elektrochemischen Studien«¹⁾ zum ersten Mal angedeutet worden. In einer späteren Abhandlung²⁾ hat er gezeigt, dass »die Zunahme der Leitfähigkeit bei gleicher Aenderung der Verdünnung proportional der Basicität der Säure ist«. Die höchst-basische Säure, welche er untersuchte, war eine fünfbasische, die Pyridinpentacarbonsäure.

Die folgenden Messungen wurden nach den von Ostwald beschriebenen Methoden ausgeführt.

Ein Widerstandsgefäß von 30 ccm Inhalt und 20 mm Entfernung zwischen den Elektroden wurde nach einigen Versuchen gegen ein solches von 5 mm Elektrodenentfernung ausgetauscht.

Die Temperatur der untersuchten Lösungen wurde, wo nicht anders angegeben ist, auf 25° gehalten.

Die zu untersuchenden Salzlösungen wurden hergestellt, indem 0.43 g Säure mit 45 ccm zehntel-normaler Natronlauge und einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt wurden und nach erfolgter Lösung weitere Mengen zehntel-normaler Natronlauge bis zur Rothfärbung zugegeben wurden, wozu ungefähr 5 ccm nöthig waren. Die Flüssigkeit wurde alsdann auf 160 ccm aufgefüllt und enthielt jetzt:

0.43 g Säure auf 160 ccm gleich dem Grammäquivalent.
86.00 g » » 32 L.

Abermals die gleiche Menge destillirten Wassers lieferte den nächsten Verdünnungsgrad »64 L.« u. s. w.

In den folgenden Tabellen bezeichnen V das Volumen der Lösung in Litern bezogen auf ein Grammäquivalent des Salzes, die Reihen μ_1 μ_2 die nach der oben gegebenen Formel berechneten Werthe des molekularen Leitvermögens von unabhängig hergestellten Salzlösungen. Δ giebt die Zunahme der Leitfähigkeit zwischen den Verdünnungen 32 L. und 1024 L.

Tab. I: Kaliumsalz.

	μ_1	μ_2	μ	Differenzen zwischen Kalium- u. Natrium-Salz
32	45.7	45.7	45.7	12.8
64	56.2	56.8	56.5	13.0
128	67.8	67.2	67.5	14.0
256	78.5	77.8	78.2	15.4
512	88.2	88.0	88.1	15.8
1024	97.9	97.1	97.5	17.8
$\Delta =$	52.2	51.4	51.8	

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 74.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 901.

Tab. II: Natriumsalz.

	μ_1	μ_2	μ
32	33.1	32.6	32.9
64	43.7	43.2	43.5
128	54.0	53.0	53.5
256	63.1	62.4	62.8
512	72.6	72.0	72.3
1024	81.3	78.0	79.7
Δ	48.2	45.4	46.8

Tab. III: Lithiumsalz.

	μ_1	μ_2	μ	Diff. zwisch. Natrium- und Lithiumsalz
32	27.6	26.5	27.1	5.8
64	35.2	35.2	35.2	8.3
128	42.9	43.1	43.0	10.5
256	51.6	51.7	51.7	11.1
512	59.0	58.8	58.9	13.4
1024	67.0	66.8	67.0	12.7
Δ	39.4	40.3	39.9	

Da Δ kleiner ist, als ich nach den anderen Molekulargewichtsbestimmungen erwartet hatte, wurden die Messungen zur Controlle mit neuen Lösungen wiederholt. Um Raum zu sparen gebe ich nur die Resultate der Verdünnungen 32 L. und 1024 L.

Tab. IV: Kaliumsalz.

	μ_1	μ_2	μ
32	44.2	45.8	44.5
1024	95.1	95.0	95.1
Δ	50.9	50.2	50.6

Tab. V: Natriumsalz.

	μ_1	μ_2	μ
32	32.0	32.1	32.1
1024	78.3	81.1	79.7
Δ	46.3	49.0	47.6

Tab. VI: Lithiumsalz.

	μ_1	μ_2	μ
32	27.4	26.6	27.0
1024	60.3	57.0	58.7
Δ	32.9	30.4	31.7

Da, wie aus den Tabellen ersichtlich, die Werthe um mehr differiren, als die Versuchsfehlergrenzen zulassen, wiederholte ich abermals die Messungen. Aber trotzdem ich hierbei die erforderlichen Lösungen auf folgende Weise sehr exact und genau darstellte, gelang es nicht, übereinstimmende Resultate zu erzielen. Polymethacrylsäure von bekanntem Wassergehalt wurde zu gleichen Theilen genau abgewogen. Einer dieser Theile wurde mit zehntel-normalem Barytwasser titirt¹⁾, dem andern die der gebrauchten Menge zehntel-

¹⁾ Der Neutralisationspunkt war auch mit Barytwasser nicht sehr scharf, obwohl bedeutend schärfer, als mit Kali- oder Natron-Lauge.

normalen Barythydrats entsprechenden cem zehntel-normaler Alkalilösung zugesetzt.

Ich führe noch von 10 Messungen des Kaliumsalzes 4 an, welche am meisten abweichende Resultate gaben.

Tab. VII.

32	33.7	45.9	46.6	46.8
1024	78.6	96.0	96.0	98.9
	$\Delta = 44.9$	$\Delta = 50.1$	$\Delta = 49.4$	$\Delta = 52.1$

Aehnliche Ergebnisse zeigten auch die Natrium- und Lithium-Salze.

Die Säure allein wurde auf ihre Leitfähigkeit geprüft und ihre Constante berechnet.

Tab. VIII: Polymethacrylsäure.

	μ	m	K
32	3.6	0.0104	0.00000341
64	5.1	0.0147	0.00000342
128	6.7	0.0194	0.00000300
256	8.8	0.0255	0.00000260
512	13.2	0.0383	0.00000298
1024	15.8	0.0458	0.00000213
2048	19.5	0.0565	0.00000165

Unter μ ist der Mittelwerth von Messungen zweier unabhängig hergestellter Lösungen angegeben, unter m derselbe bezogen auf den Maximalwerth $\mu_{\infty} = 345$.

Bei der Aufsuchung etwaiger Fehlerquellen, welche die Abweichung in den Resultaten der Leitfähigkeitsbestimmungen hätten verursachen können, wären noch folgende Erwägungen zu machen: Bei der Herstellung der Lösungen habe ich bald die bei 145° zu constantem Gewicht getrocknete Säure gebraucht, bald eine Säure, welche Wasser bis zu 16.6 pCt. enthielt. Es liegt also hier die Möglichkeit einer Fehlerquelle vor, zumal die wasserhaltige Säure und die bei 145° zu constantem Gewicht getrocknete sich auch in anderer Beziehung verschieden verhalten. So löst die wasserhaltige Säure sich viel schneller in Alkohol und Wasser, als die wasserfreie, und die wässrige Lösung der letzteren ist bei gleichem Procentgehalt dünnflüssiger¹⁾. Leider konnte ich nachträglich nicht mehr in jedem einzelnen Falle feststellen, wo wasserfreie und wo wasserhaltige Säure benutzt wurde. Dass es aber auf die elektrische Leitfähigkeit der Salze in wässriger Lösung keinerlei Einfluss hat, ob das zu untersuchende Salz wasserfrei oder mit einer sich ändernden Anzahl von Molekülen

¹⁾ Der Wassergehalt war natürlich in jedem Fall bekannt und wurde durch Rechnung eliminirt. Ausserdem wurde ja bei der oben beschriebenen Baryttitration immer mit Phenolphthalein corrigirt.

Krystallwasser angewandt wird, hat P. Walden an den Salzen der Pyrophosphorsäure, Orthophosphorsäure etc. gezeigt¹⁾.

Ein Grund für kleinere Fehler liegt darin, dass das Telephon für die grössten Verdünnungen kein scharfes Minimum zeigte. Bei 1024 L. z. B. gab das Telephon keinen bestimmten Punkt mehr an, sondern einen leisen Ton auf einer Strecke der Messbrücke von 10—15 mm.

Um Auskunft über die durch den Temperaturunterschied bedingten Fehler zu erhalten, habe ich Messungen bei Temperaturen von 18° bis 26° gemacht. Der Temperatur-Coëfficient betrug etwa 1 pCt. pro Grad. Wurden aber die Lösungen bis zu 50°, 55°, 60°, 65° oder bis zum Kochen erhitzt, dann wieder auf 25° abgekühlt und das verdunstete Wasser wieder ersetzt, so änderte sich die Leitfähigkeit ganz bedeutend.

Den im Vorgehenden angeführten etwaigen Fehlerquellen schreibe ich, mit Ausnahme der wechselnden Anwendung von wasserfreier und wasserhaltiger Substanz, nicht den genügenden Einfluss zu, um die abweichenden Resultate zu erklären.

Aus den angeführten Messungen geht hervor, dass die Zunahme der Leitfähigkeit zwischen den Verdünnungen 32 L. und 1024 L. nicht constant ist, wie aus folgender Uebersicht erhellt:

Für Kaliumsalz $\lambda = 52.2$	»	»	$\lambda = 51.4$	} Mittel = 50.2
»	»	»	$\lambda = 50.9$	
»	»	»	$\lambda = 50.2$	
»	»	»	$\lambda = 44.9$	
»	»	»	$\lambda = 50.1$	
»	»	»	$\lambda = 49.4$	
»	»	»	$\lambda = 52.1$	
Für Natriumsalz $\lambda = 48.2$	»	»	$\lambda = 45.4$	
»	»	»	$\lambda = 46.3$	
»	»	»	$\lambda = 49.0$	
»	»	»	$\lambda = 49.0$	
Für Lithiumsalz $\lambda = 39.4$	»	»	$\lambda = 40.3$	} Mittel = 35.7
»	»	»	$\lambda = 32.9$	
»	»	»	$\lambda = 30.4$	

Die Zunahme der Leitfähigkeit zwischen den Verdünnungen 32 L. und 1024 L. giebt nach den zahlreichen Messungen, welche von Ostwald ausgeführt worden sind, einen Weg zur Ermittlung der Basicität oder, was im vorliegenden Fall dasselbe ist, zur Feststellung der Molekulargrösse einer Säure. Das geschieht nach dem mathematischen Ausdruck $\lambda = C n_1 n_2$, wo C eine Constante ist, n_1 die Basicität der fraglichen Säure und n_2 die Werthigkeit der Base bedeuten. Diese Constante ist von Ostwald in seinen elektrochemischen

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1, S. 529.

Studien zum ersten Male bestimmt worden, worin für die untersuchten Natronsalze

einbasische Säuren	$\lambda = 10$	bis 13
zweibasische »	$\lambda = 18.9$	» 22.4
dreibasische »	$\lambda = 27.7$	» 27.8

Einheiten gefunden wurden.

Ich führe absichtlich diejenigen Zahlen an, welche auf schwächere Säuren sich beziehen¹⁾, um einen correcteren Vergleich mit der sehr schwachen Polymethacrylsäure ziehen zu können. Nach den von Ostwald aufgestellten Regeln: »je zusammengesetzter das Anion ist, um so geringer ist auch seine Leitfähigkeit« und: »die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit der Natriumsalze zwischen den Verdünnungen 32 L. und 1024 L. beträgt für einbasische Säuren etwa 10 bis 13 etc., sie hat den kleineren Werth für schlechter leitende, und den grösseren für besser leitende Salze, sodass sie ein constanter Bruchtheil der Leitfähigkeit selbst zu sein scheint« gelten für die Polymethacrylsäure, welche eine schwache und also auch eine schwachleitende Säure ist, als Constante die niedrigsten Zahlen der Ostwald'schen Tabellen. Wenn nun C

für einbasische Säuren	10	bis 13
» zweibasische »	9.5	» 11.2
» dreibasische »	9.2	» 9.3 beträgt

und die Zahlen in der linken Reihe auf schwache Säuren sich beziehen, dann dürfte wahrscheinlich die Constante C für eine schwache vierbasische Säure unterhalb 9, für eine schwache fünfbasische Säure etwas oberhalb 8 zu suchen sein u. s. w., sodass für eine sehr schwache hochbasische Säure, wie die Polymethacrylsäure, welche vielleicht — aus den Siedepunktsbestimmungen zu schliessen — achtbasisch ist, die Constante C ungefähr bei 7 liegen würde. Wenn wir nun in der Formel $\lambda = C n_1 n_2$ den Mittelwerth des Natronsalzes $\lambda = 47.2$ einführen und $C = 7$ annehmen, dann haben wir

$$47.2 = 7 \times n_1 \times 1$$

$$n = 6.7 = 7 \text{ basische Säure;}$$

wenn wir $C = 8$ annehmen,
erhalten wir $n = 5.9 = 6$ basische Säure,
und wenn wir $C = 6$ annehmen, erhalten wir $n = 7.9 = 8$ basische Säure.

¹⁾ Später hat Ostwald (Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 901) durch zahlreiche Beispiele gefunden, dass C für ein-, zwei-, drei-, vier- und fünf-basische Säuren ungefähr 10 ist. Diese Säuren sind aber, verglichen mit der Polymethacrylsäure, sämtlich stärkere Säuren, und folglich in diesem Falle weniger maassgebend.

C. Nach der Gefriermethode.

1. Die Säure.

K für Wasser = $18.9 \times 2 = 37.8$ (bei vollständiger Diss.)

$$K = \frac{K p}{P. D.} \cdot 100$$

oder wo p den Procentgehalt der Lösung bedeutet:

$$M = \frac{K p}{D}$$

Concentration der Lösung	Depression	Gefunden	Berechnet für $6 \times$ $C_4H_6O_2$
0.451	0.034	501.4	516.0

2. Das Kaliumsalz.

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes, verursacht durch die Gegenwart von polymethacrylsaurem Kalium, wurde nach der Methode von Jones ¹⁾ bestimmt. Diese Methode ist principiell dieselbe wie die von Beckmann ²⁾, nur ist der Apparat sehr vergrößert und das angewandte Thermometer in tausendstel Grade getheilt. Der experimentelle Fehler beträgt nicht mehr als einige zehntausendstel Grade.

Concentration der Kaliumsalzlösung:		Depression:
1.	0.01 normal	0.0110
2.	0.005 »	0.0073

M_∞ wurde nach der von Ostwald gegebenen Formel gefunden, wo V die Verdünnung, M die molekulare Leitfähigkeit bedeutet.

$$M_\infty = \frac{M \infty - M_1}{M_1^2} V_1 = K$$

$$V = 32$$

$$V_2 = 10.24$$

$$M_1 = 41.03$$

$$M_2 = 87.58$$

$$M_\infty = \frac{M \infty - M_2}{M_2^2} V_2 = K$$

$$M_\infty = 133.7.$$

Die molekulare Leitfähigkeit wurde

bei 0.01 normal = 66.3

» 0.005 » = 79.3 gefunden.

Nach der Formel:

$$\text{Die Dissociation } \frac{M v}{M \infty},$$

wo M v die molekulare Leitfähigkeit bei beliebiger Concentration ist, wird

Dissociation bei 0.01 normal = 49.5 pCt.

» 0.005 » = 59.3 »

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 110, 529.

²⁾ » » » » 2, 638.

Wenn keine Vermehrung in der Dissociation einträte, sollte die Depression bei

$$0.005 \text{ normal} = \frac{0.0110}{2} = 0.0055 \text{ sein;}$$

sie ist aber 0.0073

$$0.0073 - 0.0055 = 0.0018,$$

oder 0.0018 ist = 10 pCt. Dissociation bei 0,005 normal.

K für Wasser (Normallösung) ist = 1.89° , das heisst: Wenn die Moleküle einer Normallösung sich nicht dissociiren, beträgt die Erniedrigung des Gefrierpunktes dieser Lösung 1.89° . Wenn aber die Moleküle einer Normallösung sich in je zwei Ionen dissociiren, beträgt die Erniedrigung des Gefrierpunktes dieser Lösung $1.89^\circ \times 2 = 3.78^\circ$, also eine Vermehrung von 1.89° . Eine Vermehrung von 10 pCt. in der Dissociation einer $\frac{n}{0.005}$ Lösung, welche in zwei Ionen sich dissociirt, wird demnach die Erniedrigung des Gefrierpunktes um 0.00094° vermehren, was durch folgende Zusammenstellung leicht übersichtlich ist:

Eine Normallösung	1.89°
$\frac{n}{100}$	0.0189°
10 pCt. davon	0.00189°
10 " einer $\frac{n}{0.005}$	0.00094°

Wenn aber 50 pCt. schon dissociirt ist $\frac{0.00094^\circ}{2} = 0.00047^\circ$.

Die Erniedrigung war aber 0.0018, also 4 mal so gross ($4 \times 0.00047^\circ = 0.00188$), und daraus folgt, dass das Salz sich nicht in 2 Ionen dissociirt hatte, sondern in 4 mal 2 Ionen = 8, was gleichbedeutend mit einer 7 basischen Säure ist.

Salze.

Die Salze der Polymethacrylsäure stellen, aus wässriger Lösung gefällt, meist gallertartige Niederschläge dar. Da das Calciumsalz beim Auswaschen mit Wasser als zähe Masse auf dem Filter zurückbleibt, stellte ich es durch Vermischen einer mit Kali neutralisirten Säurelösung mit einer Lösung von Calciumacetat dar und entfernte das gebildete Kaliumacetat durch Waschen mit Alkohol. Das Calciumsalz stellt dann nach dem Trocknen ein anscheinend krystallinisches Pulver dar, welches indessen keine bestimmte Krystallform erkennen lässt. In Berührung mit Wasser wird es wieder zäbe und gallertartig. Baryum- und Blei-Salz verhalten sich analog, das Kupfersalz ist blau, Kobaltsalz gelb und Silbersalz weiss, aber ziemlich unbeständig.

Bei mehreren dieser Fällungen zeigte sich das eigenthümliche Verhalten, dass der sich zuerst bildende Niederschlag momentan wieder in Lösung geht und erst nach genügendem Zusatz des Fällungsmittels stabil bleibt. Bei den Löslichkeitsversuchen der Säure in Kalilauge (vergleiche Seite 122!) hatte sich eine ähnliche Erscheinung gezeigt. Die nächstliegende Erklärung war die, anzunehmen, dass sich zuerst leichter lösliche saure Salze bilden, welche dann bei genügendem Zusatz der Basis in ein schwerer lösliches, mehr neutrales Salz übergehen.

Ich hoffte anfangs mit Hilfe des Dialysators vielleicht feststellen zu können, wieviel basisch das zuerst gebildete saure Salz sei. Denn da die Polymethacrylsäure, wie schon erwähnt, mehrere Eigenschaften eines colloiden Körpers zeigte, so schien es möglich, dass sie auf dem Dialysator zurückbleiben würde, während das gebildete saure Salz nach dem Diffundiren sich leicht untersuchen lassen würde. Leider bestätigte sich diese Annahme nicht, denn auch Polymethacrylsäure allein diffundirt merklich, wenn auch langsam, durch Pergamentpapier. Durch Dialyse zum gewünschten Ziele zu kommen, gelang mir nicht, wohl aber durch eine im Folgenden beschriebene Titrimethode. Ich benutzte hierbei das Baryumsalz, weil es den Unterschied in der Löslichkeit des zuerst fallenden und Unlöslichkeit des bei Neutralisation entstehenden Salzes am eclatantesten zeigte.

Titrationen mit Barytwasser.

10 ccm einer ungefähr 2-procentigen Säurelösung wurden mit zehntel-normalem Barytwasser titirt. Schon der erste Tropfen verursachte einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher sich momentan wieder löste. Bei weiterer Zugabe von zehntel-normalem Barytwasser erfolgte die Lösung des zuerst entstehenden Niederschlages immer langsamer, und als ca. 5 ccm zehntel-normales Barytwasser verbraucht waren, blieb eine äusserst schwache Trübung auch nach dem Umschütteln bestehen. Ganz deutlich war diese Trübung, als ich 5.5 ccm zugesetzt hatte. Bei jedem weiteren Tropfen Barytwasser vermehrte sich der dicke bleibende Niederschlag, und bei dem durch Zusatz von Phenolphthalein kenntlich gemachten Neutralisationspunkt waren 22.05 ccm zehntel-normales Barytwasser verbraucht.

Die erste Fällung tritt also ein, wenn $\frac{1}{4}$ ($4 \times 5.5 = 22$) von der zur vollständigen Neutralisation nöthigen Menge Barytwasser verbraucht ist. Die Möglichkeit wäre aber nicht ausgeschlossen, dass die Löslichkeit des im Anfange entstehenden Niederschlages von der Concentration der Lösung beeinflusst würde, welche sich beim Zusatz des Fällungsmittels jedesmal ändert. Der Versuch wurde deswegen mit Säurelösungen von verschiedener Concentration wiederholt.

Es brauchten:

	Säure- lösung	Concen- tration	$\frac{n}{10}$ Ba(OH) ₂ .		
			Bis zur bleibenden Trübung	Bis zur Rothfärbung	$\frac{1}{4}$ der zur Neutr.nöthigen Menge beträgt
1.	20 ccm	0.86 pCt.	4.9 ccm	20 ccm	5 ccm
2.	10 »	2.43 »	7.0 »	28.5 »	7.1 »
3.	5 »	5.22 »	7.4 »	30.4 »	7.6 »
4.	10 »	7.00 »	20.3 »	82 »	20.5 »

Es beträgt demnach die zur ersten, bleibenden Trübung nöthige Menge Barytwasser fast, wenn auch nicht ganz genau $\frac{1}{4}$ von der zur Neutralisation nöthigen Menge Barytwasser, und dieses Verhältniss ist (zwischen den angeführten Grenzen) von der Concentration der Säurelösung unabhängig. Ausserhalb dieser Grenzen tritt das angeführte Verhältniss nicht immer zu Tage, denn bei sehr stark verdünnten Lösungen wird der Punkt, wo die Trübung eintritt, undeutlich, und andererseits ist eine zu stark concentrirte Lösung wegen der Dickflüssigkeit zur Titration über nicht mehr geeignet.

Die Thatsache, dass die Menge Barytwasser, welche nöthig ist, um die erste Trübung zu bewerkstelligen, immer sich zu der zur Neutralisation nöthigen Menge wie eins zu vier verhält, erklärt sich einfach daraus, dass es sich hier um eine Säure handelt, deren Basicität offenbar 4 ist, oder die ein ganzes Vielfaches von 4 Carboxylgruppen 8, 12, 16 u. s. f. hat. Es wird erst $\frac{1}{4}$ der Anzahl Carboxylgruppen der Säure unter Bildung eines löslichen Salzes neutralisirt. dann mehr Carboxylgruppen, bis endlich der Wasserstoff in sämmtlichen COOH-Gruppen durch Baryum ersetzt, d. h. das unlösliche oder schwerlösliche neutrale Salz gebildet ist. In dem Lichte dieser Anschauung wird es wohl auch verständlich, warum die erste bleibende Trübung stets ein wenig früher eintritt (s. oben), ehe gerade der vierte Theil der zur Neutralisation nöthigen Menge Baryt verbraucht ist. Es werden nämlich in diesem Augenblicke eben nur noch verhältnissmässig sehr wenige Moleküle freier Säure vorhanden sein, welche dazu durch die ausserordentlich grosse relative Uebersahl der gebildeten sauren Salz-moleküle bis zu einem gewissen Grade verbindert werden, mit den wenigen Molekülen des gebildeten neutralen Salzes zusammenzutreffen und deren Umwandlung in saures Salz, d. h. deren Lösung zu bewerkstelligen.

Es erübrigt nur noch zu entscheiden, welche der Zahlen 4, 8, 12 u. s. f., die durch die vorstehende Titrationsmethode für die Anzahl der in der Polymethacrylsäure vorhandenen Carboxylgruppen gefunden wurden, die richtige ist. Zu diesem Zwecke greifen wir auf die weiter vorn beschriebenen physikalischen Molekulargewichtsbestimmungen

zurück. Hatten dieselben nicht zu einem einheitlichen Resultate geführt, indem die Gefriermethode die Zahlen 6 und 7, die Leitfähigkeitsmethode die Zahlen 6, 7 und 8, die Siedepunktmethode die Zahlen 7, 8 und 9 zulassen, so erlauben sie doch in Verbindung mit den Ergebnissen aus der Titration, die Auswahl unter diesen Zahlen zu treffen. Man ersieht leicht, dass durch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen ebenso die Zahlen 4, 12, 16 u. s. f. ausgeschlossen sind, wie das Resultat der Titration die Zahlen 6, 7 und 9 nicht zulässt.

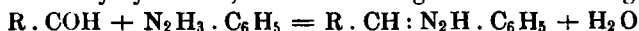
Es bleibt demnach nur die Zahl 8 als mit den Thatsachen vereinbar übrig, und hiermit ist experimentell der Beweis erbracht, dass die Polymethacrylsäure eine 8-basische Säure, $C_{24}H_{40}(COOH)_8$, darstellt.

223. Emil Fischer: Ueber die Phenylhydrazone der Aldehyde.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die von mir zuerst beim Acet- und Benz-Aldehyd studirte¹⁾ Bildung der Phenylhydrazone, welche der allgemeinen Gleichung



entspricht, ist in so vielen Fällen zur Isolirung und Charakterisirung von Aldehyden benutzt worden, dass man hätte glauben sollen, der Verlauf der Reaction sei ausser Zweifel gestellt.

Trotzdem hat Herr H. Causse neuerdings eine Reihe von Beobachtungen über die Verbindungen des Acet- und Benz-Aldehyds mit dem Phenylhydrazin beschrieben, welche ihn zu einer wesentlich anderen Auffassung des Vorganges führten.

Obschon seine Producte mit den von mir beschriebenen die grösste Aehnlichkeit besitzen, vermeidet Herr Causse die Erklärung, dass sie identisch seien, um der Notwendigkeit zu entgehen, meine Resultate für unrichtig zu erklären. Wer aber zwischen den Zeilen zu lesen vermag, der wird sich des Eindrucks nicht erwehren können, dass ein directer Widerspruch zwischen unseren beiderseitigen Angaben besteht; ich habe mich deshalb genöthigt gesehen, seine Versuche zu wiederholen.

Acetaldehydphenylhydrazon.

Die Verbindung, welche ich zuerst vor ungefähr 20 Jahren dargestellt und analysirt habe¹⁾, existirt nach meinen neueren Beobachtungen²⁾ in 2 isomeren Formen vom Schmelzpunkt 63—65° und

¹⁾ Annalen Chem. Pharm. 190, 136.

²⁾ Diese Berichte 29, 793.