

der Wasserdampf-Destillation das ausgeschiedene Jod absaugen und direkt in der beschriebenen Weise trocknen und sublimieren.

Die Ausführung der Jodabscheidung durch Praktikanten hat auch insofern didaktischen Wert, als das Verfahren die Überträgerrolle von Stickoxyden in besonders augenfälliger Weise zeigt.

Breslau, Chemisches Universitäts-Institut.

123. W. Dieckmann und Albin Hardt:

Über die Spaltung saurer Salze in Neutralsalze und freie Säuren in wäßrigen Lösungen.

[Mitt. aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 5. April 1919.)

In einer Mitteilung gleichen Titels haben H. Thoms und Th. Sabalitschka¹⁾ vor einiger Zeit über die Beobachtung berichtet, daß organische Dicarbonsäuren wie Camphersäure, Isocamphersäure, Phthalsäure und Isophthalsäure aus der wäßrigen Lösung ihrer sauren Salze beim Ausschütteln mit Äther extrahiert werden, und daß somit die sauren Salze dieser Säuren in wäßriger Lösung eine Spaltung erfahren unter Bildung von Neutralsalz und freier Säure. Ähnliche Beobachtungen, die der eine von uns vor längerer Zeit gemeinsam mit Th. Jenner²⁾ gemacht hat, ließen erkennen, daß das Verhalten der sauren Salze in wäßriger Lösung abhängig ist von dem Verhältnis der 1. und 2. Dissoziationskonstante ($k_1 : k_2$) der Säuren. Sie wurden nicht weiter verfolgt, da schon kurz vorher Mc Coy³⁾ gezeigt hatte, daß sich diese Erscheinung, die sich als notwendige Folgerung aus den Gesetzen des Ionengleichgewichts ergibt, bei quantitativer Verfolgung zur Bestimmung des Konstantenverhältnisses ($k_1 : k_2$) verwerten läßt.

Nach Ostwald verläuft die Ionisierung der Dicarbonsäuren in zwei Stufen im Sinne der Gleichgewichtsreaktionen $\text{SH}_2 \rightleftharpoons \text{SH}' + \text{H}'$ und $\text{SH}' \rightleftharpoons \text{S}'' + \text{H}'$, wo SH_2 , SH' , S'' und H' die Konzentrationen der undissoziierten Säure, des einwertigen resp. zweiwertigen Säureions und des Wasserstoffions bedeuten. Daraus ergeben sich die erste und zweite Dissoziationskonstante (k_1 und k_2) der Säure

$$k_1 = \frac{\text{SH}' \cdot \text{H}'}{\text{SH}_2} \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{\text{S}'' \cdot \text{H}'}{\text{SH}'}$$

und somit $\frac{k_1}{k_2} = \frac{\text{SH}'^2}{\text{SH}_2 \cdot \text{S}''}$. (1)

oder, da $\text{SH}' = \alpha_1 \cdot \text{SMeH}$ und $\text{S}'' = \alpha_2 \cdot \text{SMe}_2$, wenn α_1 den Disso-

¹⁾ B. 50, 1227 [1917]; vergl. auch Sabalitschka, B. 52, 567 [1919].

²⁾ Th. Jenner, Diss. München [1909]. ³⁾ Am. Soc. 30, 688 [1908].

ziationsgrad des sauren Salzes (SMeH), α_2 den Dissoziationsgrad des neutralen Salzes (SMe₂), bezogen auf die Gesamtkonzentration der Base, bedeuten:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\alpha_1^2 (\text{SMeH})^2}{\text{SH}_2 \cdot \alpha_2 \cdot \text{SMe}_2} \dots \dots \dots (2).$$

Für den allgemeinen Fall, daß in der Lösung die Konzentration der Dicarbonsäure = a, die der einwertigen Base = b und $a > \frac{b}{2}$ ist, ergeben sich folgende Beziehungen für die Konzentrationen SMeH, SeMe₂ und SH₂. Wird die Mol.-Konzentration des sauren Salzes SMeH = x gesetzt, so wird SMe₂ = $\frac{b-x}{2}$ und SH₂ = $\frac{1}{2}(2a-b-x)$, da (b-x) Mol. Base $\frac{b-x}{2}$ Mol. neutrales Salz bilden. Für den Fall des sauren Salzes haben Base und Säure die gleiche Konzentration a=b, es werden SMe₂ und SH₂ untereinander gleich je $\frac{a-x}{2}$, und die Gleichung (2) geht über in

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{4 \alpha_1^2 x^2}{\alpha_2 (a-x)^2},$$

und es ist, da α_1^2 wenig verschieden von α_2 , annähernd

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{4 x^2}{(a-x)^2} \text{ oder } \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} = \frac{2x}{a-x} \dots \dots \dots (3).$$

Aus dem Wert von $\frac{k_1}{k_2}$ berechnet sich SMeH = x = $a \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} / \sqrt{\frac{k_1}{k_2} + 2}$

und SMe₂ = $\frac{a-x}{2} = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{k_1}{k_2} + 2}$ ¹⁾. Andererseits läßt sich $\frac{k_1}{k_2}$ berechnen,

wenn SH₂, SMeH und b bekannt oder bestimmbar sind. Darauf hat

¹⁾ Aus den nach Chandler gefundenen Zahlen für $k_1:k_2$ berechnen sich für den Gleichgewichtszustand in der wäßrigen Lösung der sauren Salze folgende Werte:

	$k_1:k_2$	Neutralsalz = freie Säure	saures Salz
Maleinsäure	60000	0.13 %	99.74 %
Oxalsäure	930	3.05 »	93.9 »
Malonsäure	780	3.35 »	93.3 »
Phthalsäure	390	4.6 »	90.8 »
Homophthalsäure	212	6.05 »	87.92 »
Fumarsäure	43	11.7 »	76.6 »
Bernsteinsäure	30.5	13.3 »	73.4 »
Camphersäure	16	16.67 »	66.66 »
Glutarsäure	14	17.4 »	65.2 »

Mc Coy folgendes Verfahren zur Bestimmung von $\frac{k_1}{k_2}$ begründet. Nach Mc Coy schüttelt man die Lösung des sauren Salzes (oder eine Lösung von irgendwelchem anderen Verhältnis von Basis und Säure $a > \frac{b}{2}$) von bekannter Basen-Konzentration b bei genau bestimmter Temperatur mit Äther, der vorher mit Wasser gesättigt wurde, bis zur Einstellung des Gleichgewichts aus und bestimmt durch Titration mit Alkali den Säuregehalt in gleichen Volumen der ätherischen und wäßrigen Lösung. Hat man durch besondere Versuche bei der gleichen Temperatur den Verteilungskoeffizienten p der Säure zwischen Wasser und Äther festgestellt und daraus den wahren Verteilungskoeffizienten, d. h. den Verteilungskoeffizienten der undissoziierten Säure $P = p(1 - \alpha)$; berechnet (wo α den Dissoziationsgrad der Säure bei der Konzentration der ausgeätherten wäßrigen Lösung, berechnet aus $k_1 = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v}$, bedeutet), so ergibt sich, wenn die Säure in Gegenwart ihrer Salze als undissoziiert angenommen wird, aus der beobachteten Säurekonzentration in der ätherischen Lösung ($C_{\text{Äther}}$) der Gehalt der ausgeätherten wäßrigen Lösung an freier Säure $SH_2 = P \cdot C_{\text{Äther}}$. Der Gesamtsäuregehalt der wäßrigen Lösung (wie er sich aus dem Alkaliverbrauch bei der Neutralisation ergibt) C_w ist dann gleich $SH_2 + SMeH$ und somit $SMeH = C_w - 2 \cdot P \cdot C_{\text{Äther}}$. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Basen-Konzentration b der ursprünglichen wäßrigen Lösung beim Ausäthern durch Aufnahme von Äther auf $0.928 \cdot b$ abnimmt, ergibt sich $SMe_2 = \frac{0.928 b - SMeH}{2}$.

Wird der Dissoziationsgrad des sauren Salzes (α_1) gleich dem des Natriumacetats, und der Dissoziationsgrad des neutralen Salzes (α_2) gleich dem des neutralen bernsteinsäuren Natriums angenommen — beide bezogen auf die Konzentration $0.928 \cdot b$ —, so sind alle Daten für die Berechnung von $\frac{k_1}{k_2}$ aus Gleichung (2) gegeben, so daß auch k_2 berechnet werden kann, wenn k_1 durch Leitfähigkeitsmessung der Dicarbonsäure bekannt ist.

Nach dieser Methode haben Mc Coy und Chandler¹⁾ für eine große Zahl von Dicarbonsäuren das Verhältnis von $k_1 : k_2$ und k_2 bestimmt und Werte erhalten, die sich den von Ostwald²⁾ abgeleiteten Folgerungen gut anschließen und mit den auf anderen Wegen³⁾

¹⁾ Am. Soc. 30, 694 [1908].

²⁾ Ph. Ch. 9, 553 [1892].

³⁾ Vergl. u. a. Trevor, Ph. Ch. 10, 321 [1892]; W. A. Smith, ibidem 25, 144, 193 [1898].

gewonnenen Werten im wesentlichen übereinstimmen. Eine Unsicherheit der Methode zeigt sich darin, daß die von Chandler erhaltenen Werte von $k_1 : k_2$ mit abnehmender Konzentration wachsen, während $k_1 : k_2$ als Quotient zweier Konstanten unabhängig von der Konzentration sein mußte. Eine Nachprüfung der Chandlerschen Versuche unter Beobachtung aller Kautelen macht es wahrscheinlich, daß diese Unstimmigkeit nicht, wie es zunächst schien, von Beobachtungsfehlern herrührt, sondern auf Fehlerquellen beruht, die in der Methode selbst liegen. Da die von Chandler zur Berechnung von $k_1 : k_2$ benutzten Werte für die Konzentration 0.001, die er durch Inter- und Extrapolation aus den beobachteten Werten berechnet, durchschnittlich ungefähr doppelt so groß sind wie die für die Konzentration 0.1 beobachteten, erscheint die Unsicherheit nicht übergroß, zumal sie den Vergleich verschiedener Dicarbonsäuren in bezug auf $k_1 : k_2$ kaum beeinträchtigt.

Eine Wiederholung der Versuche Chandlers mit Camphersäure und Fumarsäure ergab für $k_1 : k_2$ Werte, die gut mit den von Chandler gefundenen übereinstimmen. Auch die von Thoms und Sabalitschka¹⁾ beim Ausäthern der wäßrigen Lösung von saurem camphersaurem Natrium erhaltenen Resultate führen zu ähnlichen Werten von $k_1 : k_2$, soweit sie beim Fehlen genauer Angaben über die Versuchstemperatur einen Vergleich zulassen. Die kleinen Unterschiede, die diese Forscher bei den sauren camphersauren Salzen verschiedener Basen beobachteten, sind wohl zweifellos auf Nichteinhaltung völlig gleicher Temperaturen bei den einzelnen Versuchen zurückzuführen und finden ihre Erklärung dadurch, daß der Verteilungskoeffizient der Säure zwischen Wasser und Äther von der Temperatur stark beeinflußt wird.

Wir haben die Mc Coysche Methode zur Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstante der Homophthalsäure ($10^6 \cdot k_1 = 191$) angewandt und erhielten für $k_1 : k_2$ den Wert 212 (für $c = 0.001$), somit für $10^6 \cdot k_2$ den Wert 0.9. Gegenüber der Glutarsäure mit gleicher 1.3-Stellung der Carboxylgruppen ($10^6 \cdot k_1 = 47.4$; $k_1 : k_2 = 14$; $10^6 \cdot k_2 = 3.38$) ergibt sich $k_1 : k_2$ sehr stark erhöht, wird also hier wie in anderen Fällen außer durch die Stellung der Carboxylgruppen zueinander durch konstitutive Einflüsse beeinflußt. Von den beiden Carboxylgruppen erweist sich nach Wegscheiders²⁾ Untersuchung der isomeren Homophthalestersäuren die direkt an den Benzolkern gebundene als die stärkere mit der Dissoziationskonstante k_1 . Damit stimmt überein, daß von den isomeren Monocarbonsäuren,

¹⁾ B. 50, 1233 [1917]. ²⁾ M. 24, 919 [1903].

o-Toluylsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ ($10^6 \cdot k = 120$) und Phenyl essigsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ($10^6 \cdot k = 55.6$), als deren Carboxylderivat die Homophthalsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ aufgefaßt werden kann, die *o*-Toluylsäure mit der direkt an den Benzolkern gebundenen Carboxylgruppe die weitaus stärkere ist. Durch die Einführung von einer Carboxylgruppe in die CH_3 -Gruppe der *o*-Toluylsäure wird danach die Dissoziationskonstante der am Benzolkern stehenden Carboxylgruppe von 120 auf 191 (für $10^6 \cdot k$) erhöht.

Orientierende Versuche mit Benzyl-malonsäure und β -Phenylglutarsäure ließen erkennen, daß durch den Eintritt von Substituenten in symmetrischer Stellung zu den beiden Carboxylgruppen das Verhältnis der Dissoziationskonstanten gegenüber den Muttersubstanzen nicht wesentlich geändert wird. Die Untersuchung der α -Keto- γ -phenyl-adipinsäure¹⁾ $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ ($10^6 \cdot k_1 = 9300$; $k_1:k_2 = 850$; $10^6 \cdot k_2 = 11$) zeigt beim Vergleich mit der Adipinsäure²⁾ ($10^6 \cdot k_1 = 37.6$; $k_1:k_2 = 15.7$; $10^6 \cdot k_2 = 2.4$) eine erhebliche Erhöhung der ersten Dissoziationskonstante, die sicher im wesentlichen auf den Einfluß der CO-Gruppe zurückzuführen ist, da der Phenylrest nach allen Erfahrungen nur eine geringe Erhöhung — in β -Stellung auf etwa das 1.7-fache³⁾ — bewirkt. Da ferner die CO-Gruppe die Dissoziationskonstante der γ -ständigen Carboxylgruppe nur wenig⁴⁾, die der α -ständigen Carboxylgruppe dagegen sehr stark erhöht, so ist von den beiden Carboxylgruppen die der CO-Gruppe benachbarte die stärkere, primär dissoziierende. Gleichzeitig mit k_1 sind auch $k_1:k_2$ und k_2 gegenüber der Adipinsäure erhöht. k_1 und k_2 werden also in diesem Falle durch die Substitution in gleichem Sinne beeinflußt — ein Befund der nicht vereinbar ist mit der von Smith⁵⁾ aufgestellten Regel, daß sich der Einfluß der Substituenten auf die Dissoziationskonstanten der beiden Carboxylgruppen in umgekehrtem Sinne äußert.

1) Über Gewinnung dieser Säure durch Oxydation von Phenylhydroresorcin soll demnächst berichtet werden.

2) Die Konstanten der nicht bekannten β -Phenyl-adipinsäure werden nach den vorliegenden Erfahrungen von denen der Adipinsäure nur wenig abweichen.

3) Wegscheider, M. 23, 290 [1902].

4) Vorländer, A. 308, 184 [1899].

5) Smith, Ph. Ch. 25, 144 [1898]; vergl. auch Noyes, ebenda 11, 495 [1893], der die entgegengesetzte Ansicht vertritt, und Chandler, Am. Soc. 30, 706 [1908], der die zweite Dissoziationskonstante der Monobrombernsteinsäure ($k_2 \cdot 10^6 = 24.8$) wesentlich höher als die der Bernsteinsäure ($10^6 \cdot k_2 = 2.18$) fand.

In Frage gestellt schien die allgemeine Brauchbarkeit der McCoy'schen Methode durch die Angabe von Thoms und Sabalitschka¹⁾, daß Phthalsäure auch der wäßrigen Lösung ihres neutralen Natriumsalzes durch Äther in nicht unbedeutendem Maße entzogen wird. Diese Angabe konnten wir bei einer Nachprüfung nicht bestätigen, fanden vielmehr, daß eine wäßrige Lösung von neutralem phthalsaurem Natrium nur minimale Spuren von Phthalsäure an Äther abgibt.

Nicht bestätigt fanden wir auch die weitere Angabe von Thoms und Sabalitschka, daß Phthalsäure beim Abdampfen ihrer ätherischen Lösung auf dem Wasserbad Anhydrierung erfährt und bei mehrmaliger Wiederholung dieser Operation vollständig in ihr Anhydrid übergeht. Wiederholte Nachprüfungen dieser Angabe führten zu dem Ergebnis, daß die Phthalsäure bei dieser Behandlung völlig unverändert bleibt.

Experimentelles.

Die ersten Dissoziationskonstanten, in bekannter Weise durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt, ergaben folgende Werte:

Homophthalsäure. $t = 25^{\circ}$. $\mu_{\infty} = 369$.

v	μ	100 α	$10^6 \cdot k_1$	
32	28.08	7.61	196	
64	38.73	10.49	192	
128	53.97	14.62	196	Mittelwert $10^6 \cdot k_1 = 191$.
256	73.42	19.90	194	
512	98.15	26.60	188	
1024	128.10	34.72	180	

α -Keto- γ -phenyl-adipinsäure. $t = 25^{\circ}$. $\mu_{\infty} = 367$.

v	μ	100 α	$10^6 \cdot k_1$	
34.44	157.3	42.36	9300	
68.88	199.4	54.35	9400	Mittelwert $10^6 \cdot k_1 = 9300$.
137.76	242.4	66.06	9300	
275.52	282.1	76.87	9300	

Die Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Äther wurden genau nach Chandlers Vorschrift²⁾ bestimmt. Die Säuren wurden in Jenaer Glas mit reinem Leitfähigkeits-Wasser und Äther im Thermostaten bei 25° bis zur Einstellung des Gleichgewichts (etwa 5 Min.) geschüttelt und dann der Gehalt von je 10 ccm der wäßrigen und ätherischen Lösung durch Titration mit Alkali bestimmt. In der nachfolgen-

¹⁾ B. 50, 1230 [1917].

²⁾ Am. Soc. 30, 694 [1908].

den Tabelle bedeuten C_{Wasser} und $C_{\text{Äther}}$ die Konzentrationen der wäßrigen resp. ätherischen Lösungen nach Einstellung des Gleichgewichts, ausgedrückt durch die zur Neutralisation von je 10 ccm der Lösungen erforderlichen Alkalimengen. p ist der »unkorrigierte Verteilungskoeffizient«, d. h. das Verhältnis der Säurekonzentrationen in Wasser und Äther. α ist der Dissoziationsgrad der Säure in der wäßrigen Lösung, berechnet aus $k_1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$, bezogen auf die Säurekonzentration in der mit der Ätherlösung im Gleichgewicht stehenden wäßrigen Lösung. $P = p(1-\alpha)$ ist der »wahre Verteilungskoeffizient« der Säure, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen der undissoziierten Säure in Wasser und Äther.

Homophthalsäure. $t = 25^\circ$.

C_{Wasser}	$C_{\text{Äther}}$	p	α	$P = p(1-\alpha)$	
13.8 $\frac{m}{50}$	30.8 $\frac{m}{50}$	0.448	0.1109	0.3983	
7.3 $\frac{m}{50}$	15.4 $\frac{m}{50}$	0.474	0.1492	0.4033	Mittelwert $P = 0.4018$.
3.95 $\frac{m}{50}$	7.85 $\frac{m}{50}$	0.5032	0.1973	0.4039	

 α -Keto- γ -phenyl-adipinsäure. $t = 25^\circ$.

C_{Wasser}	$C_{\text{Äther}}$	p	α	$P = p(1-\alpha)$	
18.03 $\frac{m}{50}$	66.25 $\frac{m}{50}$	0.2720	0.5051	0.1346	
12.69 $\frac{m}{50}$	40.49 $\frac{m}{50}$	0.3134	0.5647	0.1364	Mittelwert $P = 0.135$.
3.32 $\frac{m}{50}$	5.44 $\frac{m}{50}$	0.6103	0.7810	0.1336	

Die Bestimmung des Verhältnisses der 1. und 2. Dissoziationskonstante ($k_1 : k_2$) wurde genau nach Chandlers Angaben ausgeführt. Es wurden $\frac{m}{10}$ - resp. $\frac{m}{100}$ -Lösungen der sauren Natriumsalze bei 25° mit Äther, der vorher mit Wasser gesättigt war, bis zum Eintritt des Gleichgewichts durchgeschüttelt und dann der Gehalt gleicher Volumina der wäßrigen und ätherischen Lösung durch Titration mit Alkali bestimmt. Aus den Beobachtungen wurden nach Mc Coy und Chandler die Werte von SH_2 , SH' , S'' und daraus $\frac{k_1}{k_2} = \frac{(SH')^2}{(SH_2) \cdot (S'')}$ berechnet.

Im nachfolgenden bedeuten: c die Konzentration der angewandten Lösung des sauren Salzes; C_{Wasser} und $C_{\text{Äther}}$ die nach Einstellung des Gleichgewichts zur Neutralisation von je 10 ccm der wäßrigen resp. ätherischen Lösung erforderliche Menge Alkali (in ccm beigefügten Titors); $k_1 : k_2$ die aus diesen Beobachtungen nach Mc Coy berechneten Werte, aus denen sich die unter $c = 0.001$ angeführten durch Extrapolation ergeben. Für die Berechnung von k_2 wurde nach dem Vorgang Chandlers der für $c = 0.001$ berechnete Wert von $k_1 : k_2$ gewählt.

	c . C _{Wasser}	C _{Äther}	k ₁ : k ₂	k ₁ . 10 ⁶	k ₂ . 10 ⁶	
Homophthalsäure P = 0.4	0.1	7.53 ⁿ / ₁₀	1.62 ⁿ / ₁₀	106	—	—
	0.01	7.85 ⁿ / ₁₀₀	1.6 ⁿ / ₁₀₀	159	—	—
	0.001	—	—	212	191	0.9
α-Keto-γ-phenyl- adipinsäure P = 0.135	0.05	6.72 ⁿ / ₁₀	1.32 ⁿ / ₂₀	340	—	—
	0.01	7.9 ⁿ / ₁₀₀	1.9 ⁿ / ₁₀₀	550	—	—
	0.001	—	—	ca. 850	9300	11
Camphersäure ¹⁾ P = 0.035	0.1	2.26 ⁿ / ₁₀	7.24 ⁿ / ₁₀	8.2	—	—
	0.01	2.6 ⁿ / ₁₀₀	7.2 ⁿ / ₁₀₀	12.7	—	—
	0.001	—	—	17.2	22.9	1.33
Fumarsäure ¹⁾ P = 0.65	0.05	3.22 ⁿ / ₁₀	0.94 ⁿ / ₁₀	20.2	—	—
	0.01	7.1 ⁿ / ₁₀₀	2 ⁿ / ₁₀₀	30.1	—	—
	0.001	—	—	ca. 43	930	21.6

Verhalten der wäßrigen Lösung des neutralen phthalsäuren Natriums beim Ausschütteln mit Äther²⁾.

0.5176 g Phthalsäure wurden mit 31.16 ccm ⁿ/₅-Natronlauge neutralisiert und die erhaltene Lösung viermal mit etwa gleichem Volumen reinen Äthers ausgezogen. Beim Abdampfen der sorgfältig abgehobenen, nicht getrockneten Ätherauszüge hinterblieb ein Rückstand von 0.001 g, der nach Zusatz von Phenolphthalein schon durch einen Tropfen (ca. 0.05 ccm) ⁿ/₁₀₀-Natronlauge bleibende Rotfärbung annahm. Da 0.001 g Phthalsäure etwa 1.2 ccm ⁿ/₁₀₀-Natronlauge zur Neutralisation erfordern würden, enthält der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung nur Spuren Phthalsäure und besteht vermutlich im wesentlichen aus phthalsäurem Natrium, das in dem vom Äther gelösten Wasser enthalten war. Wiederholung des Versuches genau nach den Angaben von Thoms und Sabalitschka unter Verwendung der berechneten Menge reinen Natriumcarbonats zur Neutralisation ergab das gleiche Resultat. Phthalsäure wird demnach der wäßrigen Lösung ihres neutralen Natriumsalzes durch Äther nur in Spuren entzogen.

Nach Thoms und Sabalitschka³⁾ geht Phthalsäure bei wiederholtem Abdampfen ihrer ätherischen Lösung auf dem Wasserbad und nachfolgendem Trocknen in Phthalsäure-anhydrid über. Nachprüfung dieser Angabe ergab Folgendes: Werden Verluste, wie sie durch Verspritzen der Phthalsäure beim Abdampfen der ätherischen Lösung leicht entstehen, vermieden, so wird die Phthalsäure auch bei

¹⁾ Vergl. Chandler, Am. Soc. 30, 706 [1908]. Die von Chandler gefundenen Werte für k₁ : k₂ stimmen mit den von uns erhaltenen fast genau überein.

²⁾ Vergl. Thoms und Sabalitschka, B. 50, 1231 [1917].

³⁾ B. 50, 1231 [1917].

