

mit ein wenig Wasser in kurzen, dicken, wohl ausgebildeten Prismen. Schmilzt langsam bei 138° ohne Gasentwicklung, die jedoch beim höheren Erhitzen eintritt. Eisenchlorid-Reaktion schwarzviolett

3.577 mg Sbst.: 9.45 mg CO<sub>2</sub>, 2.05 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (366.18). Ber. C 72.10, H 6.06.

Gef. » 72.05, » 6.41.

Upsala, Universitätslaboratorium.

### 183. Joh Pinnow: Über die Spaltung saurer Salze von Dicarbonsäuren in freie Säure und Neutralsalz.

(Eingegangen am 3. Juli 1919.)

H. Mc Coy<sup>1)</sup> gründete auf die Spaltung saurer Salze von Dicarbonsäuren in freie Säure und Neutralsalz und die Ermittlung der Säure-Konzentration durch Ausschütteln mit Äther in Verbindung mit dem bekannten Verteilungskoeffizienten ein Verfahren zur Bestimmung der zweiten Ionisationskonstante der Säuren. Durch Kombination der beiden Gleichungen:

$$\frac{[\text{SH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{SH}_2]} = k_1 \text{ und } \frac{[\text{S}^{=}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{SH}^-]} = k_2 \text{ zu } \frac{[\text{SH}^-]^2}{[\text{SH}_2] \cdot [\text{S}^{=}]} = k_3$$

ließ sich das Verhältnis von  $k_1$  und  $k_2$  und nach Kenntnis von  $k_1$  auch  $k_2$  gewinnen. Chandler<sup>2)</sup> ermittelte nach diesem Verfahren die zweiten Ionisationskonstanten einer Reihe von Dicarbonsäuren, und neuerdings haben W. Dieckmann und A. Hardt<sup>3)</sup> in gleicher Weise Homo phthalsäure,  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -phenyl-adipinsäure, Camphersäure und Fumarsäure geprüft; nach Abzug der freien Säure verteilte sich deren Rest zwangsläufig auf das Alkali zu primärem und sekundärem Salz; »wird der Dissoziationsgrad des sauren Salzes gleich dem des Natriumacetats und der Dissoziationsgrad des neutralen Salzes gleich dem des neutralen bernsteinsäuren Natriums angenommen«, so ergab sich hieraus  $[\text{SH}^-]$  und  $[\text{S}^{=}]$ . Zu dem Verfahren schreiben die letzteren (S. 1137): »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 müßte. 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.«

<sup>1)</sup> Am. Soc. 30, 688 [1908]; C. 1908, II 924.

<sup>2)</sup> Am. Soc. 30, 694 [1908].    <sup>3)</sup> B. 52, 1141 [1919].

Abweichungen konnten verschuldet sein durch die allgemeine Übertragung des Ionisationsgrades des Natriumacetats bzw. -succinats auf die Alkalisalze anderer Dicarbonsäuren oder durch Irrtümer in der Bestimmung von  $[SH_2]$ . Im ersten Falle mußte an die Stelle der Formel von H. Mc Coy die von mir aufgestellte<sup>1)</sup> treten,  $\frac{K_3 \cdot B^2}{A \cdot [K_4 \cdot K_5 \cdot C]}$   $= \frac{K_1}{K_2}$ , welche die Ionisationskonstanten des Neutralsalzes ( $K_4$  und  $K_5$ ) und des sauren Salzes ( $K_3$ ) einführte. Da aber  $K_3$  nicht unmittelbar zugänglich war, weil ja Primärsalz in freie Säure und Neutralsalz zum Teil zerfällt, mußte man entweder  $K_2$  durch Leitfähigkeitsmessung ermitteln und Mc Coys Verfahren gerade zur Bestimmung von  $K_3$  verwerten, oder sich damit begnügen, daß hiernach  $K_2$  nur der Größenordnung nach gewonnen werden konnte. Für diese Einschränkung sprach, daß H. Mc Coy als  $k_2$  der Bernsteinsäure  $4.3 \cdot 10^{-6}$ , Chandler  $2.2 \cdot 10^{-6}$  angibt. Zu dieser Herabminderung in der Bedeutung der Werte würden Fehler in der Bestimmung von  $[SH_2]$  geradezu zwingen.

Der Verteilungskoeffizient der Säure wird bestimmt an einer Lösung, die nur die Säure enthält, allein beeinflußt durch Ionisation und Doppelmolekül-Bildung. Stark trat solche Doppelmolekül-Bildung in Wasser hervor bei der symmetrischen Citrodiäthylester-säure<sup>2)</sup>. Aber sie ist auch sicher anderen Säuren eigentümlich. Darauf deutet hin der vorübergehende Anstieg der Extraktionsgeschwindigkeit, wie ich ihn besonders an Milchsäure, Apfelsäure<sup>3)</sup> und Bernsteinsäure<sup>4)</sup> beobachten konnte. Indem nur die einfachen Moleküle in Äther eintreten oder doch weitaus bevorzugt werden, sofern die Doppelmolekül-Bildung in Äther nur geringfügig ist, erscheint bei höherer Säurekonzentration die Extraktionsgeschwindigkeit verzögert; mit dem zunehmenden Zerfall der Doppelmoleküle strebt sie einem Maximum zu, und erst, wenn die Menge jener stark zurückgetreten ist und daneben die Ionisation sich geltend macht, wird die Extraktionsgeschwindigkeit konstant, um endlich abzufallen, wenn nicht durch Schwefelsäure-Zusatz gemäß Versuchen mit Oxalsäure und Milchsäure die Ionisation zurückgedrängt wird. Daß sich aus dem Gange des Verteilungskoeffizienten der Oxalsäure bei 27° nach dem Gaußschen Rechenverfahren bei der Auflösung linearer Gleichungen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 37, 57 [1919].

<sup>2)</sup> L. Wolfrum und Joh. Pinnow, J. pr. [2] 97, 44 [1918].

<sup>3)</sup> Fr. 54, 328, 331 [1915].

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 32, 258 [1916].

chungen mit kleinsten Quadraten<sup>1)</sup> eine viel höhere Ionisationskonstante errechnete (0.11) als für 15° (0.035, in Übereinstimmung mit dem von J. E. Enklaar<sup>2)</sup> durch Messung der EMK. mittels Konzentrationsketten gefundenen Wert), läßt gleichfalls auf Doppelmolekülbildung schließen; denn kolorimetrisch mit Methylviolett geprüft, verhält sich Oxalsäure nicht anders als Salzsäure; die Farbe geht bei Temperatursteigerung in gleicher Weise zurück. Kommt nun bei der starken Verdünnung der freien Säuren in den Lösungen ihrer sauren Salze Doppelmolekülbildung kaum in Betracht, so wird doch die Ermittlung des Standardwertes beeinflußt, auf Grund dessen aus der Konzentration der Säure in Äther die in Wasser errechnet wird. Auf die Versuche von G. v. Georgievics<sup>3)</sup> über Assoziation und Verteilung von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure zwischen Wasser und Benzol kann hier nur kurz hingewiesen werden. Freilich würde durch Einführung eines durch Doppelmolekülbildung in Wasser erhöhten Verteilungskoeffizienten  $C_W : C_A$  zwar kein Gang von  $k_1 : k_2$  bewirkt, aber sein Wert erniedrigt werden.

Unmittelbar gestört werden kann im Einklang mit Dieckmanns und Hardts Beobachtung die Bestimmung von  $[SH_2]$  durch die aus Salzende Wirkung von Primär- und Sekundärsalz. Mit abnehmender Konzentration macht sich diese weniger geltend, die Menge der in Äther hineingedrängten Säure wird vermindert, damit auch die für Wasser errechnete Konzentration der freien Säure und des Neutralsalzes, der Nenner fällt, der Wert für  $k_1 : k_2$  steigt.

W. Dieckmann und A. Hardt bezweifeln, daß die sauren Camphorate verschiedener Basen beim Ausschütteln ihrer wäßrigen Lösung mit Äther sich verschieden verhalten möchten. Einer freundlichen Anregung von Hrn. Geheimrat H. Thoms folgend, wiederholte ich die Extraktion des sauren Oxalates mit dem Kaliumsalz und prüfte, ob neben Oxalsäure saures Kalium- und Natriumsalz bei lange fortgesetzter Extraktion in den Äther eingehen möchte; hatte doch Th. Sabalitschka<sup>4)</sup> gezeigt, daß Kaliumtetraoxalat bei der Extraktion des trocknen Salzes im Soxhletschen Apparat von Äther aufgenommen wird. Die Extraktion der Lösung des Natriumbioxalats hatte mir in Verbindung mit der besonders ermittelten Extraktionsgeschwindigkeit der Oxalsäure aus dem gleichen Volumen

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 11. Aufl., S. 20 [1910].

<sup>2)</sup> Chem. Weekblad 8, 375; C. 1911, II 196.

<sup>3)</sup> Ph. Ch. 84, 353; C. 1913, II 1355.

<sup>4)</sup> Dissert., S. 88 [1918]: Über die Umsetzung der sauren Salze zweibasischer Säuren in wäßriger Lösung zu Normalsalz und freier Säure.

(100 ccm ursprüngliche wäßrige Lösung) unter Verwendung eines Partheil-Roseschen Extraktionsapparates von ca. 150 ccm Fassungsvermögen für  $\frac{m^2}{f \cdot d}$  ( $m = [\text{Primärsalz}]$ ,  $d = [\text{Sekundärsalz}]$ ,  $f = [\text{freie Säure}]$ ) 664 gegeben. Extraktion und Berechnung wie l. c. mitgeteilt. 20 ccm Oxalsäurelösung gegen Phenol-phthalein-Pulver abgesättigt mit 40.05 ccm 0.5-n. KOH bis zur kräftigen Rotfärbung, dazu 10 ccm Wasser und 20 ccm derselben Lösung, Gemisch in den Extraktionsapparat gegeben, zweimal mit je 5 ccm Wasser nachgespült, gemischt und mit frisch gewaschenem Äther extrahiert; Extrakte in weitmündigen Erlenmeyer-Kolben übergeführt, mit wenig Äther nachgespült, Äther im Wasserbade bis auf einen kleinen Rest verjagt (T. nicht über 55°), Säure gegen Phenol-phthalein titriert,  $\alpha = [\text{Gesamtsäure}]$ .

t Minuten	0.5 n ccm	k · 10 <sup>6</sup>	$\alpha$	hydro- lysiert %	f · 10 <sup>4</sup>	d · 10 <sup>4</sup>	m	$\frac{m^2}{f \cdot d}$
100	2.02	225	0.1952	6.00	57	107	0.1788	(524)
100	1.81	211	0.1856	5.63	48	194	0.1614	280
100	1.36	166	0.1777	4.43	34	259	0.1484	250
90	0.90	128	0.1721	3.41	24	305	0.1392	265
120	1.17	127	0.1668	3.39	22	356	0.1290	213
110	0.93	114	0.1616	3.04	19	405	0.1192	185
115	0.50	60	0.1581	1.60	8	429	0.1144	381
780	3.95	75	0.1469	2.00	9	542	0.0918	173

Mittel: 250

Der erste Wert erklärt sich aus der Überhitzung der Lösung, die notwendig war, um Auskrystallisation beim Einfüllen und Mischen zu verhindern, die letzten beiden daher, daß aus äußeren Gründen die ständige Kontrolle des Apparates unterbleiben mußte trotz des bisweilen plötzlich stark schwankenden Gasdruckes. Als Extraktionsgeschwindigkeit der Oxalsäure, die hier den Verteilungskoeffizienten ersetzen muß, ist 0.00375 in Rechnung gesetzt. Daß das Resultat von dem mit Natriumbioxalat erhaltenen abweicht, dürfte gemäß dem am Ende mitgeteilten Versuch über die Ausschüttelung einer Lösung des Natriumbioxalats sich damit erklären, daß die Natriumbioxalat-Lösung übersättigt war, und, wenn sich auch aus ihr keine Krystalle abgeschieden hatten, sie doch Krystallkeime enthielt, die sich an der Einstellung des Gleichgewichts nicht beteiligten. Der letzte Extrakt wurde nicht direkt titriert, sondern mit 10 ccm 0.25-n. Schwefelsäure durchgeschüttelt, in den kleinen Extraktionsapparat (ca. 50 ccm) gegeben, mit Wasser nachgespült, 2¼ Stdn. extrahiert, Fortsetzung der Extraktion 1 Std. gab nur noch 0.07 ccm 0.5-n., Extraktionsrückstand nach Abtrennen des Äthers in Platinschale eingedampft, gegläht:

0.0012 g  $K_2SO_4$ ; Platinschale nach dem Abspülen mit Wasser und Glühen zurückgewogen. Das Kaliumsulfat entspricht 1.8 mg Kaliumbioxalat, die 0.03 ccm 0.5-n. Lauge zur Absättigung erfordern würden. Eine das Versuchsergebnis irgend beeinträchtigende Menge Kaliumbioxalat geht demnach auch bei lange fortgesetzter Extraktion ihrer wäßrigen Lösung in dem intensiv arbeitenden Partheil-Roseschen Apparat nicht in Äther ein; ohne weitere Reinigung darf die extrahierte Oxalsäure titriert werden. Das Gleiche gilt für die Extraktion von Kaliumtetraoxalat und Natriumbioxalat.

5 ccm Oxalsäurelösung (die vorstehende Lösung war mit  $\frac{1}{10}$  Wasser verdünnt worden) abgesättigt mit 9.05 ccm 0.5-n. KOH, dazu 15 ccm Oxalsäurelösung, Gemisch in den kleinen Apparat gegeben, zweimal mit je 2 ccm Wasser nachgespült, 420 Minuten extrahiert, Extrakt behandelt wie vorstehend: Im Rückstand 0.0005 g  $K_2SO_4$ ; 19.50 ccm 0.5-n. Oxalsäure im Extrakt, 40 ccm *n*-Oxalsäurelösung zur Hälfte abgesättigt mit Natronlauge,  $12\frac{1}{4}$  Stdn. extrahiert aus 100 ccm; Reinigung des Extraktes wie vorstehend: 0.0017 g  $Na_2SO_4$ , entsprechend 2.7 mg Natriumbioxalat, die 0.04 ccm 0.5-n. Lauge fordern würden. Extrakt = 8.95 ccm 0.5-n.

#### Ausschütteln der Lösungen von primärem Kalium- und Natrium-Succinat und -Oxalat mit Äther.

a) 20 ccm Bernsteinsäure-Lösung abgesättigt mit 31.50 ccm 0.5-n. KOH, mit 20 ccm Lösung gemischt und mit 185 ccm frisch gewaschenem Äther durchgeschüttelt im Thermostaten. b) 20 ccm Lösung abgesättigt mit Natronlauge, dargestellt aus carbonatfreier Lösung<sup>1)</sup>, aufgefüllt zu 51.5 g, mit 20 ccm Lösung gemischt und mit 185 ccm Äther durchgeschüttelt.  $T = 19.5^\circ$ . Versuche neben einander angesetzt. Kaliumsalzlösung: 50 ccm wäßrige Lösung = 18.64 ccm 0.5-n., eingeengt, angesäuert, extrahiert  $1\frac{1}{2}$  Stdn.: 38.85 ccm 0.5-n., darauf noch  $\frac{3}{4}$  Stdn. 0.14 ccm 0.5-n., Summa: 38.99 ccm 0.5-n. 150 ccm Äther = 2.35 ccm 0.5-n. Natriumsalzlösung: 50 ccm Wasser = 18.82 ccm 0.5-n., Bernsteinsäure extrahiert 39.30 ( $1\frac{3}{4}$  Stdn.) + 0.15 ( $\frac{3}{4}$  Stdn.), Summa: 39.45 ccm 0.5-n. 150 ccm Äther = 2.40 ccm 0.5-n. Als Verteilungskoeffizient ist 6.75 in Ansatz gebracht.

	$c_{Ae}$	f	$\alpha$	[Alkali]	d	m	$\frac{m^2}{f \cdot d}$
Kaliumsalz	0.0039	0.0265	0.1950	0.2035	0.0350	0.1335	19.2
Natriumsalz	0.0040	0.0270	0.1973	0.2063	0.0360	0.1343	18.6

20 ccm Oxalsäurelösung, halb abgesättigt mit Natron- bzw. Kalilauge, Volumen ca. 60 ccm, dazu 250 ccm Äther. Da sich bei  $27^\circ$  Natriumsalz nach einigem Stehen ausschied, wurde erwärmt und der Versuch

<sup>1)</sup> D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 4. Aufl. S. 499 [1913].

schließlich bei 31.6° durchgeführt. Natriumsalzlösung: 50 ccm Wasser = 15.66 ccm 0.5-n., extrahiert 31.66 (5<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Std.) + 0.03 (1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Std.), Summa: 31.69 ccm 0.5-n. 200 ccm Äther (Äther verjagt bei Wasserbad Temperatur unter 50° bis auf kleinen Rest) = 0.33 ccm 0.5-n. Kaliumsalzlösung: 50 ccm Wasser = 15.32 ccm 0.5-n., extrahiert 30.82 (5 Std.) + 0.04 (1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Std.), Summa: 30.86 ccm 0.5-n. 200 ccm Äther = 0.31 ccm 0.5-n.

Da für die undissoziierte Oxalsäure bei 15° seinerzeit 8.49, bei 27° 8.17 als Verteilungskoeffizient gefunden wurde, habe ich unter Extrapolation 8.05 in Rechnung gesetzt. Der Alkaligehalt berechnet sich aus der Differenz zwischen der gesamten, in Wasser gefundenen Säure und der unmittelbar titrierten.

	c <sub>d</sub>	f	a	[Alkali]	d	m	$\frac{m^2}{f \cdot d}$
Natriumsalz	0.00041	0.0033	0.1535	0.1603	0.0051	0.1501	1339
Kaliumsalz	0.00039	0.0031	0.1543	0.1554	0.0042	0.1470	1660

Nach den Versuchen mit Bernsteinsäure darf man wohl sagen, daß hier ein Wechsel im Alkali das Verhältnis zwischen freier Säure, Primär- und Sekundärsalz nicht ändert. Wird nur der Titer der ätherischen Lösung zugrunde gelegt, so ergeben die Versuche mit Oxalsäure das gleiche Resultat; sie zeigen aber auch, daß ein hoher Quotient  $k_1 : k_2$  durch geringe, innerhalb der Versuchsfehler fallende Abweichungen stark verändert werden kann.

Bremen, Chemisches Staatslaboratorium.

#### 184. Jakob Meisenheimer: Über eine eigenartige Umlagerung des Methyl-allyl-anilin-N-oxys.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 5. August 1919.)

Methyl-allyl-anilin läßt sich mit Wasserstoffsperoxyd nur sehr schwierig und unvollständig zu Methyl-allyl-anilin-N-oxyd oxydieren, das Amin wird auch bei sehr langem Verrühren mit wäßrigen Wasserstoffsperoxyd-Lösungen kaum angegriffen. Führt man den Versuch mit neutralisierter Caroscher Säure aus<sup>1)</sup>, so verschwindet allerdings das Amin rasch, und die Lösung bleibt auch nach dem Übersättigen mit Natronlauge klar; es ist also alles Amin wirklich verbraucht und wahrscheinlich auch in das gewünschte Oxyd umgewandelt. Versucht man dann dieses in Wasser leicht lösliche Oxyd

<sup>1)</sup> J. Meisenheimer und M. Hoffheinz, A. 385, 128 [1911].