

palmitat pflegte sich im Gegensatz zum -stearat bei den früheren Versuchen nicht abzusetzen, das gleiche wurde auch vom Laurat erwartet). Nachdem das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. im Wasserbad auf 15—16° gehalten worden war, wurde der Niederschlag abfiltriert, mit thallosulfat-haltigem 50-proz. Alkohol ausgewaschen und mit 100—150 ccm Wasser vom Filter gespült, wobei er sich vollständig löste. Beim Ansäuern der leicht getrübbten Lösung mit verd. Schwefelsäure trat keine weitere Trübung ein. Die Lösung wurde mit Petroläther extrahiert und der Petroläther-Auszug eingedampft. Es hinterließ ein kaum sichtbarer Rückstand. Der in der alkohol. Lösung entstandene ursprüngliche Niederschlag bestand also aus Thallosulfat, das durch den etwa 50-proz. Alkohol ausgefällt worden war.

Das ursprüngliche alkohol. Filtrat wurde nach dem Abdestillieren des Alkohols mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die ausgefallene Laurinsäure mit Petroläther aufgenommen. Nach dem Auswaschen und Trocknen des Petroläther-Auszuges wurde das Lösungsmittel abdestilliert, und es blieben 0.9930 g Laurinsäure (angewandt 1.0014 g) zurück.

Das Thalliumlaurat hatte sich also im Gegensatz zu den Feststellungen bei den Salzen der Palmitin- und Stearinsäure quantitativ in der alkohol. Lösung aufgelöst.

### 382. H. Pauly: Über die Dissoziations-Konstanten der Imidazol-4.5-dicarbonensäure.

(Eingegangen am 17. Juli 1925.)

Vor einiger Zeit hatte ich mit E. Ludwig<sup>1)</sup> die Imidazol-dicarbonensäure — von uns kürzer „Imidazolsäure“ genannt — wegen ihrer schön kristallisierenden sauren Salze zur Kennzeichnung und Trennung von Aminbasen empfohlen. Wir hatten bei dieser Gelegenheit auch die bis dahin im Schrifttum vorhandene Angabe, daß die Säure nur einbasisch sei, berichtigt, indem wir die Dissoziations-Konstanten der ersten und der zweiten Stufe durch Leitfähigkeits-Messungen ermittelten. Sie ergaben sich zu 0.0285 für  $K_I$  und zu  $6.44 \times 10^{-8}$  für  $K_{II}$ .  $K_I$  wurde durch direkte Messung der freien, sorgfältigst gereinigten Säure,  $K_{II}$  durch Messung ihres neutralen Nalzes bestimmt.

Im letzten Hefte der „Berichte“ bemängelt nun Hr. Lehmstedt<sup>2)</sup> den von uns erhaltenen Wert für die zweite Dissoziationsstufe mit dem Hinweis auf die bekannte Bemerkung Ostwalds, daß die Leitfähigkeits-Bestimmung bei den Salzen solcher Säuren versage, die zu schwach sind, ein neutral reagierendes Salz zu bilden, und die sich mit Phenol-phthalein nicht scharf titrieren lassen.

Es scheint Hrn. Lehmstedt nicht bekannt zu sein, daß Arrhenius<sup>3)</sup> Überlegungen angestellt hat, wodurch die Schwierigkeiten der noch ziemlich einfachen Methodik Ostwalds in Fortfall kommen und die Stärke schwacher, insbesondere auch amphoterer Säuren, wie im vorliegenden Falle, mit zuverlässiger Genauigkeit durch Leitfähigkeit nachgewiesen werden kann. In der Meinung, daß die hier in Anwendung kommenden Verfahren und die einschlägigen Arbeiten von Bredig, Walker und Winkelblech allgemeiner bekannt seien, hatten wir bei unserer früheren Mitteilung davon abgesehen, näher auf das von uns eingeschlagene Verfahren einzugehen. Da indessen die bekannten Lehrbücher, wie z. B. das von Ostwald-Luther, sich nur mit Andeutungen begnügen, so soll hier ganz kurz noch einmal auf unsere Meß-

1) H. 121, 165 [1922].

2) B. 58, 1219 [1925].

3) Ph. Ch. 5, 17ff. [1898].

methode zurückgekommen werden, jedoch nur in technischer Hinsicht. Im übrigen muß auf die Abhandlung Bredigs<sup>4)</sup>, insbesondere auch mit Bezug auf die benutzten Formeln (s. u.), verwiesen werden.

Zunächst wurde die molekulare Leitfähigkeit ( $\mu$ ) einer Lösung bestimmt, die die für die Bildung eines zweifachen Na-Salzes theoretisch erforderliche Menge NaOH enthielt; diese enthält natürlich überschüssige Hydroxyl-Ionen. Alsdann wurde der Überschuß an Alkali unter Verwendung von Phenol-phthalein als Indicator durch Hinzufügen freier Imidazol-dicarbonssäure genau neutralisiert und von neuem das molekulare Leitvermögen ermittelt ( $\mu'$ ).

Aus beiden Werten berechnete man den Grad  $\alpha$  der Hydrolyse nach der Gleichung (6a) in der zitierten Abhandlung von Bredig, und endlich mit Hilfe der Gleichung (10) ebenda die Dissoziations-Konstante K. Daß namentlich bei diesen Messungen Wasser von relativ hohem Reinheitsgrad Verwendung gefunden hat, bedarf keiner besonderen Erwähnung.

Die bei der Messung der zweiten Stufe erhaltenen Zahlenwerte seien hier noch einmal wiedergegeben:

Na-Salz.	t 25.	M 200.	Indicator:	Phenol-phthalein.
v	$\mu$	$\mu'$	$\alpha$	$K_{II}$ (= 100k)
32	162.1	156.1	0.097	$6.12 \times 10^{-8}$
1024	208.6	203	0.418	$6.77 \times 10^{-8}$
				$6.44 \times 10^{-8}$

Die Ansicht von Hrn. Lehmsstedt, daß unsere Messungen nicht richtig sein könnten, wird übrigens auch durch seine eigenen Ergebnisse der Titration der Imidazol-dicarbonssäure mit  $n/_{10}$ -Natronlauge in Gegenwart von Phenol-phthalein widerlegt. Man kann nämlich gerade aus ihnen ableiten, daß unsere Leitfähigkeits-Messungen vollkommen zuverlässig waren.

Da die Dissoziations-Konstante des Phenol-phthaleins bekannt ist sie ist von Fels<sup>5)</sup> mit  $10^{-7.5}$  bis  $10^{-7.8}$  ermittelt worden, so kann man diese unter Zugrundelegung der Gleichung

$$K = \frac{[(H')(A')]}{(U)},$$

worin (H'), (A'), (U) die Konzentrationen des Wasserstoff-Ions, des Säure-Anions und des undissoziierten Anteils bedeuten, benutzen, die Dissoziations-Konstante der zweiten Stufe der Imidazol-dicarbonssäure abzuleiten, indem man die Phenol-phthalein-Konstante für (H') einsetzt. Das Verhältnis (A')/(U) ergibt sich aus der Titration mit 7.22 für (A') und  $9.78 - 7.22 = 2.56$  für (U). Wir finden also:

$$K_{II} = (10^{-7.5} \times 7.22) / 2.56 = 8.9 \times 10^{-8}.$$

Setzt man den zweiten Grenzwert für Phenol-phthalein ein, so erhält man:

$$K_{II} = (10^{-7.8} \times 7.22) / 2.56 = 4.5 \times 10^{-8}.$$

Es liegt also der oben aufgeführte Mittelwert  $K_{II} = 6.44 \times 10^{-8}$  ziemlich genau in der Mitte zwischen den aus den Titrationszahlen sich ergebenden Konstanten.

Würzburg, den 16. Juli 1925.

<sup>4)</sup> Ph. Ch. 13, 288 [1894].

<sup>5)</sup> C. 1904, I 1171.