

Über die Affinitätsconstanten der mehr- basischen Säuren und der Estersäuren

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1895.)

Es kann nicht bezweifelt werden, dass aus unsymmetrischen zweibasischen Säuren zwei isomere einwerthige Ionen entstehen können. Eine Säure $HA—BH$ wird im Allgemeinen neben Wasserstoffionen und zweiwerthigen Ionen die einwerthigen Ionen $\bar{A}—BH$ und $HA—\bar{B}$ bilden können. Gelegentlich meiner »Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung« war es mir wünschenswerth, das Verhältniss, in welchem die beiden einwerthigen Hemipinsäureionen in Lösung vorhanden sind, wenigstens annähernd schätzen zu können. Dieses Ziel lässt sich auf folgendem Wege erreichen.

Man denke sich ein Grammmolekül einer unsymmetrischen Dicarbonsäure in v Litern Lösung; die Dissociationsconstanten der beiden Carboxyle seien k_1 und k_2 ; y' Grammmoleküle seien unter Bildung des einen Ions, z Grammmoleküle unter Bildung des isomeren Ions dissociirt; die Menge der nicht dissociirten Säure ist dann $1—y'—z$, die der Wasserstoffionen $y'+z$. Unter der Annahme, dass nur einwerthige Ionen gebildet werden, gelten für das Gleichgewicht die Bedingungen

$$\frac{k_1(1—y'—z)}{v} = \frac{y'(y'+z)}{v^2}$$

und

$$\frac{k_2(1—y'—z)}{v} = \frac{z(y'+z)}{v^2}.$$

Durch Division findet man

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{y}{z}, \quad (I)$$

das heisst, die Mengen der gebildeten isomeren Ionen verhalten sich wie die Affinitätsconstanten der beiden Carboxyle.

Die Addition der beiden Bedingungsgleichungen ergibt, wenn man zugleich für den dissociirten Antheil der Säure $y+z$ den Buchstaben x einsetzt,

$$\frac{(k_1+k_2)(1-x)}{v} = \frac{x^2}{v^2}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem gewöhnlichen Verdünnungsgesetze der Elektrolyte, so folgt

$$k = k_1 + k_2, \quad (II)$$

das heisst, die Affinitätsconstante einer zweibasischen Säure ist gleich der Summe der Affinitätsconstanten der beiden Carboxyle.

Wenn die Säure symmetrisch ist, so muss wegen $k_1 = k_2$ ihr Affinitätscoëfficient doppelt so gross sein, als der eines einzelnen Carboxyls.

Es ist unmittelbar ersichtlich, dass die Gleichungen I und II nicht bloss für Dicarbonsäuren, sondern für alle zweibasischen Säuren gelten müssen, und dass man bei Rechnungen statt k die Werthe $K = 100 k$ einsetzen kann. Analoge Gleichungen gelten bei drei- und mehrbasischen Säuren.

Mit Hilfe einer freilich nicht einwandfreien Betrachtung lässt sich auch ein Zahlenwerth für das Verhältniss $k_1 : k_2$ gewinnen. Speciell für die Hemipinsäure $C_6H_2(COOH)(COOH) \cdot (OCH_3)(OCH_3)(1 : 2 : 3 : 4)$ ist Folgendes zu erwägen.

In grober Annäherung lassen sich die Affinitätsconstanten substituirtter Säuren aus den Coëfficienten ihrer Muttersubstanzen durch Multiplication mit einem von der Natur und Stellung der Substituenten abhängigen Factor ableiten.¹ Das

¹ Siehe Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, 3, 415 (1889).

Carboxyl 1 der Hemipinsäure findet sich wieder in der α -Hemipinmethylestersäure $C_6H_2(COOH)(COOCH_3)(OCH_3)(OCH_3)$. (1:2:3:4); es ist das Carboxyl in der Stellung 2 durch $COOCH_3$ ersetzt. Bezeichnet man die Affinitätsconstante dieser Estersäure mit k_α , so kann man setzen $k_\alpha = ak_1$. Ebenso ergibt sich $k_\beta = ak_2$, wo k_β die Affinitätsconstante der β -Estersäure $C_6H_2(COOCH_3)(COOH)(OCH_3)(OCH_3)$ (1:2:3:4). Daher ist $\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_\alpha}{k_\beta} = \frac{0 \cdot 016}{0 \cdot 130} = \frac{1}{8}$. Die Ionen mit der Gruppe $CO\bar{O}$ in der Stellung 1 bilden daher nur den neunten Theil der sämtlichen einwerthigen Ionen.

Unter Benutzung der Werthe für die Äthyl- und Propyl-estersäuren erhält man für das Verhältniss $\frac{k_1}{k_2}$ die etwas grösseren Werthe $\frac{1}{7}$ und $\frac{1}{6}$. Da das Verhältniss um so grösser wird, je mehr Kohlenstoffatome das Alkyl enthält, halte ich es für wahrscheinlich, dass sein wahrer Werth $\frac{1}{9}$ nicht übersteigt.

Die eben benutzte Betrachtungsweise führt auch zu einer Beziehung zwischen den Affinitätsconstanten der zweibasischen Säuren und ihrer Estersäuren, welche sich an dem vorliegenden Beobachtungsmateriale prüfen lässt und daher über die Berechtigung der Voraussetzungen zu urtheilen gestattet.

Es seien wieder k_1 und k_2 die Affinitätsconstanten einer zweibasischen Säure bezüglich der zwei möglichen Spaltungen in einwerthige Ionen, k_α und k_β die Affinitätsconstanten der zugehörigen Estersäuren, derart, dass

$$k_\alpha = ak_1 \quad \text{und} \quad k_\beta = ak_2$$

ist. Dann ist

$$k_\alpha + k_\beta = a(k_1 + k_2) = ak \tag{III}$$

und bei symmetrischen Säuren

$$2k_\alpha = ak. \tag{IV}$$

Zur Berechnung von a für Methylstersäuren können folgende Beobachtungen¹ dienen:

Säure	K	K_α	K_β	$a = \frac{k_\alpha + k_\beta}{k}$
Bernsteinsäure	0·0068	0·00326	0·00326	0·96
Weinsäure	0·097	0·046	0·046	0·95
Phtalsäure	0·121	0·0656	0·0656	1·08
Camphersäure	0·00225	0·000795	0·00108	0·83
Hemipinsäure	0·145	0·016	0·130	1·01

Im Mittel $a = 0·97$.

Für Äthylestersäuren² symmetrischer Dicarbonsäuren ergeben sich folgende Werthe von a :

Säure	K	K_α	$a = \frac{2k_\alpha}{k}$
Malonsäure	0·163	0·0451	0·55*
Bernsteinsäure	0·0068	0·00302	0·89
Adipinsäure	0·00365	0·0025?	1·37*
Korksäure	0·00296	0·00146	0·99
Sebacinsäure	0·00276	0·00143	1·04
Methylmalonsäure	0·086	0·0387	0·90
Äthylmalonsäure	0·127	0·0401	0·63*
Dimethylmalonsäure	0·076	0·0304	0·80
Diäthylmalonsäure	0·74	0·0231	0·06*
Fumarsäure	0·093	0·0473	1·02
Maleïnsäure	1·17	0·110	0·19*
Phtalsäure	0·121	0·0551	0·91

Mit Hinweglassung der durch einen Stern bezeichneten, stark abweichenden Werthe erhält man den Mittelwerth

$$a = 0·94.$$

Es ist von vorneherein nicht zu erwarten, dass a ganz constant ist, da der Einfluss einer Substitution von der Be-

¹ Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, 3, 268, 371, 376, 402 (1889); Walden, ebendort, 8, 474 (1891). Walker, Journal of the chemical society, 61, 716, 1089, 1094 (1892).

² Walker, Journal of the chemical society, 61, 715 (1892).

schaffenheit des Moleküls abhängt. Die Übereinstimmung der zur Berechnung der Mittelwerthe benützten zwölf Werthe von a darf daher als befriedigend betrachtet werden. Von den fünf stark abweichenden Werthen ist der die Adipinsäure betreffende auszuscheiden, weil der Werth von K_α unzuverlässig ist. In den vier übrig bleibenden Fällen (Malonsäure, Äthyl- und Diäthylmalonsäure, Maleinsäure) ist a erheblich zu klein. Als zulässige Erklärung dafür kann die Annahme betrachtet werden, dass die Alkylierung des einen Carboxyls die räumliche Configuration des Moleküls derart ändert, dass die Entfernung der beiden Carboxyle oder ihrer Hydroxylsauerstoffe vergrössert wird.

Anzuschliessen sind noch die Werthe für die Äthyl- und Propylestersäuren der Hemipinsäure.¹

	K	K_α	K_β	$a = \frac{k_\alpha + k_\beta}{k}$
Hemipinäthylestersäuren . . .	0·145	0·0148	0·101	0·80
Hemipinpropylestersäuren . . .	0·145	0·014?	0·0858	0·7

Der aus den Äthylestersäuren der Hemipinsäure abgeleitete Werth für a schliesst sich dem aus den Äthylestersäuren symmetrischer Dicarbonsäuren folgenden genügend genau an.

Aus der allerdings bisher vereinzelt dastehenden Bestimmung des Werthes für Propylestersäuren scheint hervorzugehen, dass a mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkyle abnimmt. Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, dass die Werthe für a um so weniger übereinstimmend ausfallen werden, je grösser das Alkyl ist; denn um so grösser wird auch sein von der Beschaffenheit des Säuremoleküls abhängiger Einfluss auf die räumliche Configuration der Estersäuren sein.

Die Werthe von a für saure Methyl- und Äthylester sind nahezu gleich Eins. Setzt man $a = 1$, so erhält man folgende, in grober Annäherung und nicht ausnahmslos gültige Regeln:

¹ Meyerhoffer (siehe meine Mittheilung: „Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung“).

1. Die Affinitätsconstante einer symmetrischen zweibasischen Säure ist doppelt so gross als die ihrer Methyl- oder Äthylestersäuren.

Für den sauren Methylester der Weinsäure hat dies bereits Walden, für die im Vorigen erwähnten Äthylestersäuren Walker hervorgehoben. Letzterer bemerkt, dass die Abweichungen sich bei jenen Säuren finden, deren Affinitätsconstante grösser als $0 \cdot 1$ ist. Es ist zweifelhaft, ob dieser Umstand ausschlaggebend ist; denn Phtalsäure und Hemipinsäure zeigen kein abnormes Verhalten.

2. Die Affinitätsconstante einer asymmetrischen zweibasischen Säure ist gleich der Summe der Affinitätsconstanten der zwei isomeren Methyl- oder Äthylestersäuren.
