

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

IV. Abhandlung:

Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren

von

Rud. Wegscheider.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1902.)

Durch die Untersuchung der Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren bin ich in den Besitz einer Anzahl von Estersäuren gekommen. Die Bestimmung ihrer Leitfähigkeit, sowie der der freien Säuren war in mehrfacher Beziehung von Interesse. Bei der Bedeutung der Affinitätsconstanten der Säuren für ihr chemisches Verhalten ist die Vermehrung des diesbezüglichen Thatsachenmaterials schon an und für sich von Wichtigkeit. Ferner gestatten die Affinitätsconstanten, Schlüsse auf die Constitution der isomeren Estersäuren zu ziehen.¹ Weiters bot sich Gelegenheit, die Beziehungen zwischen den Affinitätsconstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren, mit denen ich mich bereits vor längerer Zeit theoretisch beschäftigt habe,² weiter zu prüfen. Außerdem schließe ich eine Besprechung des Einflusses der Constitution auf das merkliche Auftreten der zweiwertigen Dissociation bei Dicarbonsäuren an.

¹ Vergl. Monatshefte für Chemie, 16, 149 (1895); 21, 646, 800 (1900).

² Monatshefte für Chemie, 16, 153 (1895).

Messungsverfahren.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden nach der Methode von F. Kohlrausch unter Benützung der von Ostwald¹ angegebenen Anordnung ausgeführt. Die Elektroden des Widerstandsgefäßes wurden nach Lummer und Kurlbaum platinirt.

Als Vergleichswiderstände dienten Präcisionsrheostaten von Hartmann und Braun. Insolange das hiesige Laboratorium nicht im Besitz eines Widerstandskastens war, konnte ich durch gütige Vermittlung meines Collegen Dr. Tuma einen dem Herrn Max Raphael Kaldegg gehörigen Präcisionsrheostaten benützen. Hiefür spreche ich beiden Herren meinen besten Dank aus.

Die Verdünnungen wurden nach Ostwald im Widerstandsgefäß hergestellt. Die verwendeten Pipetten (eine zu 20 cm^3 , zwei zu 10 cm^3) wurden jedoch nicht genau gegen einander abgeglichen, sondern unter Beibehaltung der vom Verfertiger angebrachten Marken sorgfältig calibriert. Infolgedessen steigen die Verdünnungen nicht genau nach Potenzen von zwei; indes sind die Abweichungen von den Zweierpotenzen gering.

Den Gehalt der Lösungen habe ich in den meisten Fällen nicht nach dem Vorgang von Ostwald² durch Titration ermittelt, sondern ich habe die Lösungen durch Auflösung genau gewogener, getrockneter Substanzmengen in calibrierten Messkolben aus Jenenser Glas bereitet. Das Trocknen geschah im Vacuumexsiccator oder bei 100°. Dabei war ich in der Regel bestrebt, das Volum der Ausgangslösung einer Zweierpotenz möglichst anzunähern; bei hygroskopischen Substanzen musste davon abgesehen werden.

Die Wägung der Substanz bot mannigfaltige Vortheile. Die von mir untersuchten Substanzen standen mir meist nur in sehr geringer Menge zur Verfügung und hatten sämmtlich

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 561 (1888); Physicochemische Messungen, S. 265 ff. (Leipzig, Engelmann, 1893).

² Physicochem. Messungen, S. 278.

ein hohes Moleculargewicht (200 und darüber). Wenn man bei der Titration 40 cm^3 einer $\frac{1}{20}$ -Normallösung verbraucht, so sind Fehler von einigen Zehntelprocenten möglich, und dabei sind 0.4 und mehr Gramm Substanz erforderlich. Die gleiche Genauigkeit erreicht man, wenn man 0.1 g wägt. Ferner war ein erheblicher Theil der von mir untersuchten Stoffe sehr schwer löslich. Beim Titrieren arbeitet man also in sehr verdünnter Lösung, wodurch die Resultate etwas an Schärfe verlieren. Außerdem ist man bei der Gehaltsbestimmung sehr verdünnter Lösungen durch Titration gezwungen, sehr erhebliche Mengen der Lösung zu bereiten; das bewirkt eine längere Dauer der Auflösung und damit eine Vermehrung der bei den Estersäuren bestehenden Gefahr der Verseifung. Dagegen reichte beim Abwägen die Bereitung von 250 cm^3 Lösung immer aus, da man selbst bei $v = 512$ noch mehr als 0.1 g Substanz abzuwägen hatte.

Eine Fehlerquelle bei der Bereitung der Lösungen durch Abwägen sind die Verunreinigungen der Präparate durch Papierfasern u. dergl., welche insbesondere bei der Darstellung in kleinen Mengen nicht zu vermeiden sind. Doch glaube ich, dass die hiedurch bewirkten Fehler des Gehaltes der Lösungen im ungünstigsten Falle $\frac{1}{2}\%$ erreichen und in den meisten Fällen sich innerhalb der Grenzen der Wägungsfehler halten.

Die Leitfähigkeiten beziehen sich auf Ohm zu 1.063 Siemenseinheiten. Die Leitfähigkeit der zur Capacitätsbestimmung des Widerstandsgefäßes benützten $\frac{1}{50}$ -Normal-Chlorkaliumlösung wurde nach Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst¹ zu 0.002765 angenommen. Hierauf ist beim Vergleich meiner Zahlen mit älteren Messungen zu achten. Die Ostwald'schen Zahlen für das Leitvermögen² sind behufs Umrechnung auf Ohm mit 1.066 zu multiplicieren.³

Die Messungen sind bei der Temperatur 25.0° C . des Wasserstoffthermometers ausgeführt. Die Temperatur wurde

¹ Wied. Ann., 64, 417 (1898); auch Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig, Teubner, 1898), S. 204. Leider ist die Zahl für 25° im Text bei den Normalflüssigkeiten (S. 77) nicht erwähnt.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 170 ff. (1889).

³ Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 144.

meist auf $\pm 0.05^\circ$ constant erhalten. Abweichungen von mehr als 0.1° sind angegeben. Sie kommen daher, dass ein Theil der Bestimmungen im Hochsommer ausgeführt wurde, wo die Temperatur meines Arbeitsraumes nicht selten über 25° stieg. Infolge dessen konnte der Thermostat nur durch gelegentliches Nachfüllen von kaltem Wasser auf der richtigen Temperatur erhalten werden; hiedurch entstanden größere Schwankungen.

Die Beschaffenheit des destillierten Wassers wechselte, da die Versuche in einem Zeitraum von $1\frac{1}{2}$ Jahren ausgeführt wurden. Wo nichts anderes angegeben ist, betrug die spezifische Leitfähigkeit 0.6 bis 1.3×10^{-6} reciproke Ohm.

Die molecularen Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung wurden nach Ostwald¹ geschätzt und mit dem Factor 1.066 auf Ohm umgerechnet.

Im folgenden bedeuten:

v das Volum in wahren Litern, in welchem eine Gramm-molekel ($O = 16$) der Substanz gelöst ist;

μ die moleculare Leitfähigkeit in reciproken Ohm;

μ_∞ die moleculare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung in reciproken Ohm;

m den Dissociationsgrad;

K die Affinitätsconstante oder den hundertfachen Wert der nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz berechneten elektrolytischen Dissociationsconstante;

W die Leitfähigkeit des destillierten Wassers;

t die Temperatur.

Messungsergebnisse.

1. 3-Nitroptalsäure.

Die Leitfähigkeit dieser Säure ist bereits von Ostwald² gemessen worden. Das verwendete Präparat wurde von Dr. A. Lipschitz, mit dem ich die Veresterung dieser Säure untersucht habe,³ dargestellt.

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 850 (1888); Physicochem. Messungen, S. 277.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 377 (1889).

³ Monatshefte für Chemie, 21, 787 (1900).

$$\mu_{\infty} = 376, \quad W = 2.4 \times 10^{-6}$$

ν	15.99	32.00	64.04 ¹	128.2	256.8	514.5	1039
μ	135.9	177.0	223.0	265.4	303.3	338.2	357.0
m	0.3613	0.4708	0.5928	0.7057	0.8063	0.8993	0.9490
K	1.28	1.31	1.35	1.32	1.31	1.56	1.71

$$K = 1.31$$

Die Leitfähigkeitswerte stimmen mit den von Ostwald, der $K=1.22$ setzt, gegebenen genügend überein (größte Abweichung 3%), geben aber mit Ausnahme von $\nu=1039$ durchwegs einen etwas höheren Dissociationsgrad. Wie bei Ostwald kommt die zweibasische Dissociation bei $\nu=257$ noch nicht zum Vorschein, wohl aber bei $\nu=514$.

2. 3-Nitrophtal- α -methylestersäure.

Die Constitution dieser Estersäure ergab sich übereinstimmend aus der Leitfähigkeit und aus der Analogie ihres Verhaltens gegen Metallsalze mit dem der *m*-Nitrobenzoesäure und entspricht der Formel $\text{COOH} : \text{COOCH}_3 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 3$.

Der Schmelzpunkt wurde von Lipschitz und mir zu 144° angegeben. Seither hat Mc. Kenzie² einen höheren Schmelzpunkt (152 bis 153°) gefunden. Indes darf daraus nicht ohne weiteres geschlossen werden, dass die Präparate, an denen Lipschitz den Schmelzpunkt 144° beobachtete, unrein gewesen seien. Für die Leitfähigkeitsbestimmung stand mir nur eine von Lipschitz als nicht ganz rein bezeichnete Probe zur Verfügung, deren Schmelzpunkt er zu 142° gefunden hatte. Nach dem Erscheinen der Mittheilung von Mc. Kenzie habe ich an dieser Probe die Schmelzpunktsbestimmung wiederholt und 146 bis 149° gefunden, also eine Zahl, die mit Rücksicht auf die Unreinheit der verwendeten Probe mit der Angabe von Mc. Kenzie, aber nicht mit der von Lipschitz vereinbar ist. Ich halte es für ausgeschlossen, dass die Schmelzpunktsbestimmungen von Lipschitz um mehrere Grade falsch sind. Die Ursache der Abweichungen muss durch Versuche aufgeklärt werden. Die wahrscheinlichste Erklärung scheint mir

¹ $t = 25.12^\circ$.

² Transactions of the Chem. Soc., 79, 1141 (1901).

die zu sein, dass die Estersäure ähnlich wie die Hemipinestersäuren¹ die Erscheinung der Polymorphie zeigt, und dass Lipschitz die niedriger schmelzende Form erhielt, die sich dann bei der langen Aufbewahrung in die höher schmelzende Form verwandelte; Mc. Kenzie hätte dann von Anfang an die höher schmelzende Form in Händen gehabt.

$$\mu_{\infty} = 375$$

<i>v</i>	128·0	256·1	512·5	1026
μ	151·3	192·4	233·1	270·6
<i>m</i>	0·4031	0·5128	0·6213	0·7213
<i>K</i>	0·213	0·211	0·199	0·182

$$K = 0·21$$

3. 3-Nitrophthal- β -methylestersäure.

Der Schmelzpunkt liegt bei 157°. Leitfähigkeit und Analysen mit der *o*-Nitrobenzoesäure führten zu der Formel $\text{COOCH}_3 : \text{COOH} : \text{NO}_2 = 1:2:3$.

Ich gebe zwei Versuchsreihen.

$$\mu_{\infty} = 375$$

<i>v</i>	63·90	127·85	255·9	512	1026
μ	236·3	276·6	310·5	336·3	352·7
<i>m</i>	0·6298	0·7373	0·8280	0·8964	0·9400
<i>K</i>	1·68	1·62	1·56	1·51	1·44

<i>v</i>	63·94	127·9	256·1	512·8
μ	235·4	276·2	307·2	336·2
<i>m</i>	0·6276	0·7362	0·8188	0·8960
<i>K</i>	1·65	1·61	1·45	1·51

$$K = 1·6$$

Der früher angegebene Wert $K = 1·5^2$ beruhte auf einer Versuchsreihe, die wegen einer nicht rechtzeitig bemerkten Änderung der Capacität des Widerstandsgefäßes verworfen werden musste.

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 128 (1895); 18, 589 (1897).

² Monatshefte für Chemie, 21, 800 (1900).

4. 4-Nitroptalsäure.

Die Veresterung dieser Säure habe ich ebenfalls mit Dr. A. Lipschitz untersucht,¹ der die verwendeten Präparate dargestellt hat.

Die Leitfähigkeit der freien Säure ist ebenfalls bereits von Ostwald² gemessen worden. Da meine erste Messungsreihe von der Ostwald'schen erheblich abwich, habe ich die Substanz neuerlich aus Äther umkrystallisiert. Die nunmehr erhaltenen Zahlen wichen von den früher erhaltenen nur um etwa 3% ab; die Verschiedenheit von den Ostwald'schen Zahlen blieb bestehen. Ich vermuthe, dass das von Ostwald verwendete Präparat die Schuld trägt. Meine Säure schmolz bei 160 bis 160 $\frac{1}{2}$ °.

$$\mu_{\infty} = 376$$

<i>v</i>	31·95	63·91	127·9	256·2	513·0 ³	1028
μ	146·1	187·7	229·9	278·8	315·3	353·3
<i>m</i>	0·3886	0·4990	0·6113	0·7413	0·8383	0·9390
<i>K</i>	0·773	0·778	0·751	0·829	0·847	1·41

$$K = 0·77$$

Ostwald gibt $K = 0·60$. Die zweibasische Dissociation ist nach meinen Messungen schon bei $v = 256$ merklich, aber erst bei $v = 1024$ stark.

Es sei noch erwähnt, dass der Wert $K = 0·77$ mit dem aus der Formel berechneten ($0·75^4$) besser stimmt als der Ostwald'sche.

5. 4-Nitroptalmethylestersäure.

Sie schmilzt bei 128 bis 129°. Die isomere Estersäure ist bisher nicht bekannt.

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 801 (1900).

² Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 377 (1889).

³ $t = 25·12$ °.

⁴ Holleman und de Bruyn, Rec. trav. chim., 20, 363 (1901).

$$\mu_{\infty} = 375$$

<i>v</i>	64·03	128·15	256·5	513·6	1029
μ	157·9	199·2	242·3	282·7	314·2
<i>m</i>	0·4209	0·5310	0·6458	0·7537	0·8376
<i>K</i>	0·478	0·469	0·459	0·449	0·420

$$K = 0·46.$$

6. 4-Oxyphthalsäure.

Die Veresterung dieser Säure habe ich mit R. Piesen untersucht; die diesbezüglichen Versuche werden ungefähr gleichzeitig veröffentlicht. Die verwendete Säure zeigte den richtigen Schmelzpunkt 181°, war aber rötlich gefärbt und gab eine gelbe Lösung. Die Färbung rührt vielleicht von einer Spur Eisen her, da die Säure mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung gibt. Die Konstanz der *K*-Werte war trotz der (jedenfalls sehr geringen) Verunreinigung befriedigend.

$$\mu_{\infty} = 377$$

<i>v</i>	16·02	32·05	64·15	128·4	257·2	515·4	1033
μ	49·41	67·89	92·36	121·1	159·7	199·0	246·8
<i>m</i>	0·1310	0·1800	0·2449	0·3211	0·4235	0·5278	0·6545
<i>K</i>	0·123	0·123	0·124	0·118	0·121	0·114	0·120

$$K = 0·120$$

Die zweibasische Dissociation ist bei $v = 1033$ noch nicht merklich.

7. 4-Oxyphthalmethylestersäure.

Wie bei der 4-Nitrophthalsäure konnte nur eine Estersäure erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 166°.

$$\mu_{\infty} = 375, \quad W = 1·4 \times 10^{-6}$$

<i>v</i>	63·74	127·5	255·3	511	1024
μ	40·57	55·86	77·13	102·5	136·7
<i>m</i>	0·1082	0·1489	0·2056	0·2731	0·3645
<i>K</i>	0·0206	0·0204	0·0208	0·0201	0·0204

$$K = 0·0205.$$

8. Neutraler 4-Oxyphthalsäuremethylester.

Die Leitfähigkeit dieses Körpers wurde bestimmt, weil sich gezeigt hatte, dass er beim Titrieren mit Phenolphthalein für 1 Molecül rund $\frac{2}{3}$ Molecüle Ätzkali verbraucht. Hiedurch wurde eine erhebliche Ionisierbarkeit des phenolischen Hydroxyls angezeigt.

$$\mu_{\infty} = 3.74, \quad W = 0.9 \times 10^{-6}$$

v	127.4	255.0	510.4	1022
μ	1.507	1.840	2.292	3.053
m	0.004029	0.004919	0.006124	0.008162
$10^4 \times K$	0.128	0.095	0.074	0.066

$$K = 10^{-5}?$$

Die Zahlen sind ohne Berücksichtigung der eigenen Leitfähigkeit des Wassers berechnet. Zieht man die Leitfähigkeit des Wassers ab, so sinkt die Constante noch stärker.

Nach den erhaltenen Zahlen ist der neutrale Oxyterephthalsäuremethylester eine ungefähr ebenso starke Säure wie das *m*- und *p*-Nitrophenol;¹ während aber die Nitrophenole gute Constanten geben, ist das bei dem in Rede stehenden Oxyester nicht der Fall. Es ist wohl möglich, dass die Messungsergebnisse durch spurenweise Verseifung beeinflusst sind. Die Größenordnung der Constante dürfte aber richtig sein, da *p*-Nitrophenol ($K =$ ungefähr 10^{-5}) sich noch mit Phenolphthalein titrieren lässt, *m*-Nitrophenol ($K = 0.89 \times 10^{-5}$) dagegen nicht.²

9. 3, 6-Dichlorphthalsäure.

Eine reine Probe des sauren Äthylesters dieser Säure verdanke ich Herrn Prof. Graebe, der die Säure näher untersucht hat.³ Ein Theil der Estersäure wurde durch Sublimation in das Anhydrid übergeführt, das bei $187\frac{1}{2}$ bis $189\frac{1}{2}$ ° schmolz; Graebe gibt 191° corr. an. Da die Säure selbst nicht gut

¹ Bader, Zeitschr. für physik. Chemie, 6, 296 (1890); Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 3070 (1899).

² Ostwald, J. für prakt. Chemie. N. F., 32, 354 (1885).

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 33, 2019 (1900).

wägbar ist, habe ich gewogene Anhydridmengen in Wasser aufgelöst und aus dem Anhydridgewicht die Concentration der Säurelösung berechnet.

$$\mu_{\infty} = 377$$

v	32·04	64·10	128·3 ¹	256·9 ¹	514·5 ¹	1031
μ	240·1	284·5	327·7	361·8	405·4	444·7
m	0·6367	0·7542	0·8688	0·9592	1·075	1·179
K	3·48	3·61	4·48	8·78	—	—

Um einen genaueren Einblick zu gewinnen, bei welcher Verdünnung die zweibasische Dissociation merkbar wird, wurde noch eine zweite Versuchsreihe mit anderen Verdünnungen ausgeführt.

v	51·04	102·1	204·4	409·3	819·6
μ	268·0	314·4	351·8	394·5	432·4
m	0·7105	0·8337	0·9326	1·046	1·147
K	3·42	4·09	6·31	—	—

Aus den Zahlen ergibt sich, dass die zweibasische Dissociation erst über $v = 51$ merkbar wird. Es kann daher gesetzt werden

$$K = 3·45.$$

10. 3, 6-Dichlorphtaläthylestersäure.

Diese Estersäure wird durch Wasser leicht verseift. Das geht aus einer Versuchsreihe hervor, bei der eine Lösung mit $v = 256$ herzustellen gesucht wurde. Zur Erzielung der Lösung war längeres Erwärmen nöthig. Dann wurden folgende Werte erhalten:

$$\mu_{\infty} = 374$$

v	255·5	511·1 ²	1023 ³
μ	331·2	359·1	392·7
m	0·8854	0·9598	—
K	2·68	4·48	—

¹ $t = 25·12^{\circ}$.

² $t = 25·12^{\circ}$.

³ $t = 25·11^{\circ}$.

Der Umstand, dass die moleculare Leitfähigkeit für $\nu = 1023$ größer ist als μ_{∞} , beweist starke Verseifung, ebenso die stark ansteigende Constante.

Daher wurde eine Lösung durch 18stündiges Stehen von überschüssiger Substanz mit Wasser bei Zimmertemperatur bereitet, deren Concentration durch Titration bestimmt wurde. Sie gab folgende Werte:

ν	282	565	1131
μ	316·1	337·7	353·8
m	0·8448	0·9026	0·9456
K	1·63	1·48	1·45

Eine verdünntere Lösung, welche durch Abwägen und kurzes Erwärmen bereitet wurde, gab ähnliche Werte.

ν	514·5	1030
μ	335·6	354·3
m	0·8970	0·9472
K	1·52	1·65

Man kann daher setzen:

$$K = 1·5.$$

11. Hemipinsäure.

Die Leitfähigkeit der Hemipinsäure $C_6H_2(CO_2H)_2(OCH_3)_2$ (1, 2, 3, 4) ist von Kirpal,¹ die der isomeren *m*-Hemipinsäure $(COOH:COOH:OCH_3:OCH_3 = 1:2:4:5)$ von Ostwald² gemessen worden. Gefunden wurde für Hemipinsäure $K = 0·110$, für *m*-Hemipinsäure $K = 0·145$. Diese Zahlen sind sehr auffällig, wie aus folgenden Erwägungen hervorgeht:

Methoxyl in Orthostellung zum Carboxyl erhöht K um etwa ein Drittel (Benzoessäure 0·006, *o*-Methoxybenzoessäure 0·0081), in *m*-Stellung um 4 bis 11% (Anissäure 0·0032, Veratrumsäure 0·00361; *p*-Oxybenzoessäure 0·00286, Vanillinsäure 0·00298); Methoxyl in Parastellung zum Carboxyl erniedrigt K auf die Hälfte bis ein Drittel (Benzoessäure 0·006,

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 462 (1897).

² Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 268 (1889).

Anissäure 0·0032; *m*-Oxybenzoesäure 0·0087, *i*-Vanillinsäure 0·00318). Einen im gleichen Sinne liegenden, aber stärkeren Einfluss des Methoxyls findet man beim Vergleich der Phtalmethylestersäure ($K = 0·0656$) mit den Hemipinmethylestersäuren. Durch Eintritt von zwei Methoxylen in die Phtalmethylestersäure, und zwar in Ortho- und Metastellung zum freien Carboxyl entsteht die β -Hemipinmethylestersäure ($K = 0·130$); die Constante der Phtalmethylestersäure wird durch diese Substitution verdoppelt. Durch Eintritt von zwei Methoxylen in Meta- und Parastellung zum freien Carboxyl gelangt man zur α -Hemipinmethylestersäure ($K = 0·016$); die Constante sinkt auf ein Viertel.¹

Nun findet sich zwischen den Carboxylen und Methoxylen der Hemipinsäure eine Orthostellung, zwei Metastellungen und eine Parastellung, in der *m*-Hemipinsäure dagegen zwei Meta- und zwei Parastellungen. Beim Übergang von der Hemipinsäure zur *m*-Hemipinsäure wird daher eine Orthostellung durch eine Parastellung ersetzt. Demgemäß sollte die *m*-Hemipinsäure schwächer sein als die Hemipinsäure; es wurde aber das umgekehrte gefunden. Ich habe daher die Leitfähigkeit der Hemipinsäure aus Narkotin, beziehungsweise Opiansäure nochmals gemessen, bin aber zu ähnlichen Resultaten gekommen wie Kirpal.

$$\mu_{\infty} = 374, \quad W = 4 \times 10^{-6}$$

<i>v</i>	16·01	32·04	64·12	128·4	257·1	515·1
μ	43·81	62·26	85·66	114·5	149·2	188·3
<i>m</i>	0·1171	0·1664	0·2290	0·3061	0·3990	0·5035
<i>K</i>	0·097	0·104	0·106	0·105	0·103	0·099
			$K = 0·103$			

Da das verwendete Wasser nicht gut und die Substanz nicht frisch umkrystallisiert worden war, betrachte ich die Werte von Kirpal ($K = 0·110$) als genauer. Die zweibasische Dissociation ist nach den Messungen von Kirpal bei $v = 1024$ noch kaum merklich.

¹ Die benützten Zahlen sind von Ostwald (Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 418 [1889]) ermittelt worden; nur die Constante der Phtalestersäure stammt von Walker (J. chem. soc., 61, 715 [1892]).

Das auffällige Verhältnis der K -Werte der isomeren Hemipinsäuren bleibt also bestehen. Es scheint, dass für die Abhängigkeit der K -Werte von der Constitution bei mehrfacher Substitution bisweilen Abweichungen von den bei einfacher Substitution geltenden Regeln auftreten. Zu den spezifischen Wirkungen mehrfacher Substitution gehört ja auch der von Ostwald¹ hervorgehobene Einfluss der doppelten Orthosubstitution.

12. α -Hemipin- n -propylestersäure.

Die Leitfähigkeit der beiden Hemipinpropylestersäuren ist bereits von Meyerhoffer gemessen und von mir zur Berechnung der K -Werte verwendet worden.² Indes mussten die erhaltenen Werte wegen der Möglichkeit erheblicher Verseifung bei der Auflösung als nicht ganz zuverlässig betrachtet werden. Da ich noch kleine Mengen dieser Stoffe besaß, habe ich die Messungen wiederholt. Für die α -Säure wurde Folgendes gefunden:

$$\begin{aligned} \mu_{\infty} &= 372 \\ v &\dots\dots 510\cdot9 && 1023 \\ \mu &\dots\dots 88\cdot85 && 117\cdot0 \\ m &\dots\dots 0\cdot2387 && 0\cdot3146 \\ K &\dots\dots 0\cdot0146 && 0\cdot0141 \\ K &= 0\cdot0144 \end{aligned}$$

Das Ergebnis sichert den von mir früher auf unsicherer Grundlage geschätzten Wert $K = 0\cdot014$.

13. β -Hemipin- n -propylestersäure.

$$\begin{aligned} \mu_{\infty} &= 372 \\ v &\dots\dots 255\cdot5 && 511\cdot6 && 1025 \\ \mu &\dots\dots 142\cdot6 && 183\cdot0 && 225\cdot8 \\ m &\dots\dots 0\cdot3831 && 0\cdot4919 && 0\cdot6067 \\ K &\dots\dots 0\cdot0931 && 0\cdot0931 && 0\cdot0913 \\ K &= 0\cdot093 \end{aligned}$$

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 250, 257, 269 (1889).

² Monatshefte für Chemie, 16, 126 (1895).

Der Wert ist etwas höher als der früher angegebene ($K = 0.0858$) und ist als zuverlässiger zu betrachten. Die Abweichung ist übrigens nicht erheblich. Vielleicht sind auch die angegebenen K -Werte für die Hemipinäthylestersäuren um eine Kleinigkeit zu niedrig.

14. Bromterephthalsäure.

Die Darstellung der Präparate geschah durch Dr. K. Bittner, mit dem ich die Veresterung der Bromterephthalsäure untersucht habe.¹ Die freie Säure gab folgende Werte:

$$\mu_{\infty} = 377$$

ν	254.8	510	1020
μ	263.3	311.3	359.5
m	0.6982	0.8256	0.9533
K	0.634	0.767	1.91

Diese Versuchsreihe ließ es als möglich erscheinen, dass sich die Säure bei $\nu = 255$ bereits im Gebiete der zweibasischen Dissociation befinde; es wurde daher noch eine Lösung von größerer Concentration untersucht.

ν	169.6	339.4	679.3	1360 ²
μ	236.5	285.0	332.5	410.8
m	0.6270	0.7557	0.8816	1.09
K	0.621	0.689	0.966	—

Der Vergleich der beiden Reihen lässt erkennen, dass die zweibasische Dissociation bei $\nu = 255$ nicht erheblich ist. Daher ist

$$K = 0.62.$$

15. Bromterephthal- α -methylestersäure.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 145° . Die Stellung der Seitenketten wurde aus der Leitfähigkeit erschlossen; sie ist $\text{COOH} : \text{Br} : \text{COOCH}_3 = 1 : 3 : 4$.

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 638 (1900).

² $t = 25.12^{\circ}$.

$$\mu_{\infty} = 376$$

<i>v</i>	471·4	943 ¹	1888
μ	127·8	166·1	207·3
<i>m</i>	0·3397	0·4413	0·5513
<i>K</i>	0·0371	0·0370	0·0359

$$K = 0·0371.$$

16. Bromterephthal- β -methylestersäure.

Schmelzpunkt 164°, Stellung der Seitenketten COOH : Br : COOCH₃ = 1 : 2 : 4.

$$\mu_{\infty} = 376$$

<i>v</i>	260	520 ²	1041
μ	249·6	289·4	316·9
<i>m</i>	0·6637	0·7695	0·8428
<i>K</i>	0·504	0·494	0·434

$$K = 0·50.$$

17. Nitroterephthalsäure.

Das Präparat rührte von einer von mir ausgeführten Darstellung her.³

$$\mu_{\infty} = 376$$

<i>v</i>	31·97	63·96	128·03	256·35	513·3
μ	199·3	248·1	293·0	333·9	377·1
<i>m</i>	0·5299	0·6597	0·7790	0·8898	1·0028
<i>K</i>	1·87	2·00	2·14	2·80	—

Die Zahlen verrathen das Auftreten der zweibasischen Dissociation. Ich habe daher noch eine Lösung mit $v = 20·46$ untersucht. Diese ist zwar bei 25° bereits übersättigt. Daher wurde das erstemal wegen Auskrystallisierens im Widerstandsgefäß $K = 1·48$ gefunden. Aber bei einer zweiten Versuchsreihe konnte das Auskrystallisieren vermieden werden.

¹ $t = 24·84^{\circ}$.

² $t = 24·87^{\circ}$.

³ Monatshefte für Chemie, 21, 622 (1900).

v	20·46	40·93	81·93	164·0	328·5	658·2	1319
μ	171·7	216·6	264·0	312·0	348·7	395·7	434·6
m	0·4566	0·5759	0·7020	0·8294	0·9274	1·052	1·155
K	1·875	1·91	2·02	2·46	3·61	—	—

Bei $v = 32$ ist daher die zweibasische Dissociation noch nicht merklich. Daraus folgt

$$K = 1·87.$$

18. Nitroterephthal- α -methylestersäure.

Die Estersäuren der Nitroterephthalsäure sind von mir dargestellt worden; die diesbezüglichen Versuche werden ungefähr gleichzeitig mit dieser Mittheilung veröffentlicht.

Die zu den Messungen verwendete α -Estersäure schmolz bei 174 bis 175 $\frac{1}{2}$ °. Die Stellung der Substituenten ist in folgender Weise anzunehmen: $\text{COOH} : \text{NO}_2 : \text{COOCH}_3 = 1 : 3 : 4$. Eine Lösung mit $v = 256$ krystallisiert noch bei Zimmertemperatur. Ob sie für 25° auch noch übersättigt ist, habe ich nicht ermittelt.

$$\mu_{\infty} = 375$$

v	256·7	513·6	1028
μ	133·6	173·2	213·2
m	0·3563	0·4618	0·5684
K	0·0768	0·0771	0·073

$$K = 0·0770.$$

19. Nitroterephthal- β -methylestersäure.

Schmelzpunkt 133 bis 134°. Stellung der Substituenten $\text{COOH} : \text{NO}_2 : \text{COOCH}_3 = 1 : 2 : 4$.

$$\mu_{\infty} = 375$$

v	63·97	128·0	256·2	513·0	1027
μ	247·4	287·2	317·2	342·3	355·4
m	0·6579	0·7654	0·8456	0·9126	0·9474
K	1·98	1·95	1·81	1·86	1·66

$$K = 1·90$$

20. Oxyterephthalsäure.

Die Veresterung dieser Säure habe ich mit Dr. K. Bittner untersucht.¹ Die von mir verwendete, von Bittner dargestellte Säure enthielt noch eine Spur Aminoterephthalsäure, da die Lösung sehr schwach blau fluorescierte.

Die Leitfähigkeit ist bereits von Ostwald² gemessen worden. Seine mit $\nu = 256$ beginnende Reihe lässt über den Beginn der zweibasischen Dissociation einige Unsicherheit bestehen. Ich habe mich daher bemüht, concentrirtere Lösungen herzustellen; doch war das nur in geringem Maße möglich. Lösungen mit $\nu = 128$ krystallisieren bei 25°.

$$\mu_{\infty} = 377$$

	I. Versuchsreihe			II. Versuchsreihe		
ν	195·2	390·5	781·8	206·4	413·0	826 8
μ	191·7	241·1	291·0	195·2	242·4	292·3
m	0·5082	0·6393	0·7714	0·5175	0·6429	0·7750
K	0·269	0·290	0·333	0·269	0·280	0·323

$$K = 0·269$$

Da Ostwald für $\nu = 256$ $K = 0·277$ gefunden hat, bin ich geneigt anzunehmen, dass bei $\nu = 200$ die zweibasische Dissociation noch nicht merkbar ist; auf dieser Annahme beruht obiger Wert. Ostwald hat $K = 0·25$ geschätzt.

21. Oxyterephthal- α -methylestersäure.

Die Stellung der Substituenten in dieser Estersäure ist $\text{COOH}:\text{OH}:\text{COOCH}_3 = 1:3:4$; dieser Schluss wurde auf Grund der Ähnlichkeit der isomeren β -Estersäure mit der Salicylsäure hinsichtlich der Eisenreaction und der Löslichkeit in Chloroform gezogen, während die α -Estersäure sich in diesen Beziehungen von der Salicylsäure unterscheidet.

Für die Leitfähigkeitsbestimmung diente mir eine Probe, die ich durch Herrn mag. pharm. F. Gehringer darstellen

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 646 (1900).

² Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 377 (1889).

ließ und nochmals aus Wasser umkrystallisierte; der Schmelzpunkt lag bei 206 bis 208°. Lösungen mit $v = 500$ krystallisieren bei Zimmertemperatur; die Estersäure ist daher bei Zimmertemperatur erheblich schwerer löslich als die freie Säure.

$$\begin{aligned} \mu_{\infty} &= 375 \\ v \dots\dots & 910 \quad 1820 \\ \mu \dots\dots & 141\cdot3 \quad 181\cdot8 \\ m \dots\dots & 0\cdot3767 \quad 0\cdot4846 \\ K \dots\dots & 0\cdot0250 \quad 0\cdot0250 \\ K &= 0\cdot0250 \end{aligned}$$

22. Oxyterephthal- β -methylestersäure.

Die Stellung der Substituenten ist $\text{COOH}:\text{OH}:\text{COOCH}_3$, $= 1:2:4$. Für die Messungen habe ich ein von Dr. Bittner stammendes Präparat nochmals aus Wasser umkrystallisiert; der Schmelzpunkt lag bei 175 bis $176\frac{1}{2}^\circ$.

$$\begin{aligned} \mu_{\infty} &= 375 \\ v \dots\dots & 255\cdot65 \quad 511\cdot9 \quad 1026^1 \\ \mu \dots\dots & 209\cdot0 \quad 253\cdot8 \quad 294\cdot9 \\ m \dots\dots & 0\cdot5570 \quad 0\cdot6764 \quad 0\cdot7860 \\ K \dots\dots & 0\cdot274 \quad 0\cdot276 \quad 0\cdot282 \\ K &= 0\cdot277. \end{aligned}$$

Die Leitfähigkeiten der beiden Oxyterephthalestersäuren bestätigen die aus anderen Gründen aufgestellten Constitutionsformeln; wie es sein muss, hat jene Estersäure die größere Constante, bei der schon früher Orthostellung des Hydroxyls zum freien Carboxyl angenommen worden war.

23. Papaverin- β -methylestersäure.

Die Estersäuren der Papaverinsäure sind von Goldschmiedt, Schranzhofer und Kirpal dargestellt worden. Die Leitfähigkeit der Papaverinsäure ist von Ostwald² und

¹ $t = 25\cdot12^\circ$.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 398 (1889).

Kirpal¹ gemessen worden. Ostwald schätzt ihr K zu 0·9. Kirpal² hat auch das Leitvermögen der Papaverinmethylestersäuren gemessen; doch ist bei der Bereitung seiner Lösungen jedenfalls erhebliche Verseifung eingetreten, da die Leitfähigkeiten für $v = 1024$ den Grenzwert für unendliche Verdünnung beträchtlich übersteigen. Kirpal hebt selbst die aus der Möglichkeit partieller Verseifung folgende Unsicherheit seiner Zahlen hervor. Ich habe daher die Messungen wiederholt. Herr Prof. G. Goldschmiedt hatte die Güte, mir zu diesem Zwecke kleine Proben von Papaverinsäure und als unrein bezeichneter β -Estersäure zur Verfügung zu stellen, aus denen ich die Estersäuren rein dargestellt habe. Über die hiebei gemachten Beobachtungen berichte ich in einer anderen Mittheilung.

Bestimmungen der Leitfähigkeit der β -Estersäure an Lösungen, die durch Erwärmen bereitet worden waren, ergaben folgende Werte:

$$\mu_{\infty} = 372, \quad W = 1\cdot6 \times 10^{-6}$$

Versuchsreihe	I	I	II	II	III	III
v	644·0	1289	805	1610	474	948
μ	311·8	332·0	312·7	334·8	295·6	325·3
m	0·8380	0·8920	0·8406	0·8995	0·7943	0·8740
K	0·673	0·572	0·551	0·500	0·647	0·639

Für die Versuchsreihe I diente ein Präparat vom Schmelzpunkt 156 bis 157°, welches durch Umkrystallisieren der von Prof. Goldschmiedt übersandten β -Estersäure erhalten worden war, für II ein Präparat gleicher Herkunft vom Schmelzpunkt 155 bis 156½°, für III eine durch Verseifung des Neutralestere erhaltene Probe vom Schmelzpunkt 153 bis 155°.

Man sieht wohl, dass die Versuchsreihe II die niedrigsten K -Werte gab; das ist jene Reihe, bei der die Anfangslösung am verdünntesten war. In diesem Falle gieng das Lösen natürlich am raschesten, und es trat daher die geringste Verseifung

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 466 (1897).

² A. a. O. S. 465.

ein. Man konnte aber wohl annehmen, dass alle drei Reihen von der Verseifung beeinflusst waren, wenn auch die moleculare Leitfähigkeit nie (wie bei Kirpal) über den Grenzwert stieg. Dass die Verseifung auch bei Zimmertemperatur mit erheblicher Geschwindigkeit fortschritt, zeigte sich dadurch, dass die Lösung $v = 805$ (Reihe II) nach mehrstündigem Stehen $\mu = 316.4$, $K = 0.601$ gab.

Ich habe daher noch eine Lösung durch zwanzigstündiges Stehen bei Zimmertemperatur bereitet, deren Gehalt durch Titration bestimmt wurde. Die verwendete Substanz war von mir nach der Methode von Goldschmiedt und Schranzhofner aus Papaverinsäureanhydrid dargestellt worden und schmolz bei $156\frac{1}{2}^{\circ}$.

v	593	1190
μ	280.2	303.2
m	0.7530	0.8147
K	0.39	0.30

$$K = 0.39$$

Ich glaube, dass dieser K -Wert äußerstenfalls um etwa 20% falsch ist. Die v sind höchstens um 1% fehlerhaft, was die Constante um 5% ändern kann. Der aus der Verseifung während des Auflösens herrührende Fehler ist jedenfalls größer, dürfte aber nach den über die zeitliche Änderung der Lösungen gemachten Erfahrungen erheblich unter 15% bleiben. Jedenfalls sind noch weitere Versuche wünschenswert; mein Material reichte dafür nicht aus.

24. Papaverin- γ -methylestersäure.

Ich führe zuerst Beobachtungen an Lösungen an, die durch Erwärmen bereitet wurden.

$$\mu_{\infty} = 372$$

Lösung	I	I	II	II	II a
v	638.0	1276	507.9	1016	507.9
μ	320.1	337.4	314.5	334.5	318.8
m	0.8602	0.9066	0.8450	0.8986	0.8566
K	0.83	0.68	0.91	0.78	1.00

Lösung	III	III	IV
<i>v</i>	782	1564	761·5
<i>μ</i>	323·9	340·8	324·4
<i>m</i>	0·8704	0·9160	0·8718
<i>K</i>	0·75	0·64	0·78

Für die Lösungen I bis III diene Substanz, die nach der Vorschrift von Goldschmidt und Kirpal aus der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt worden war, für IV Substanz, die aus dem Neutralester durch Halbverseifung gewonnen worden war.

Lösung II *a* ist Lösung II, nachdem sie einen Tag stehen geblieben war. Der Unterschied der Werte von II ($v = 507·9$) und II *a* zeigt den Einfluss der fortschreitenden Verseifung bei Zimmertemperatur.

Auch hier tritt, wie bei der β -Säure, die Erscheinung auf, dass die Constante umso kleiner gefunden wird, je verdünnter die Anfangslösung ist. Dann geht eben die Auflösung der gewogenen Substanz rascher, und daher ist die Verseifung geringer. Man hat:

<i>v</i>	782	761·5	638·0	507·9
<i>K</i>	0·75	0·78	0·83	0·91

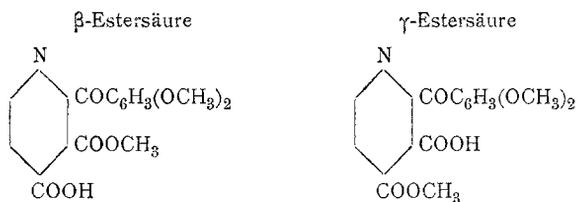
Ein einigermaßen richtiger Wert von *K* konnte daher nur mit einer ohne Erwärmen bereiteten Lösung gewonnen werden. Eine aus Substanz vom Schmelzpunkte $195\frac{1}{2}$ bis 197° durch 18stündiges Stehen bei Zimmertemperatur bereitete Lösung gab bei $t = 24·87^\circ$:

<i>v</i>	910
<i>μ</i>	322·0
<i>m</i>	0·8652
<i>K</i>	0·61.

Der Wert $K = 0·61$ ist wieder um etwa 20% unsicher. Der Fehler der Volumbestimmung kann 2% erreichen, da nur 200 cm^3 Lösung mit ungefähr $\frac{1}{20}$ normaler Barytlösung titriert wurden. Das kann die Constante um 10% beeinflussen. Dazu kommt der Fehler aus der Verseifung während des Auflösens. Der letztere Fehler beeinflusst die Constanten der β - und der

γ -Estersäure jedenfalls im gleichen Sinne. Man kann daher auf Grund der Messungen an kalt bereiteten Lösungen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit behaupten, dass (entgegen den Messungen von Kirpal) die Constante der γ -Estersäure größer ist als die der β -Estersäure. Meine Messungen an warm bereiteten Lösungen zeigen das gleiche, sind aber selbstverständlich viel weniger beweisend.

Das von mir ermittelte Verhältnis der Constanten der beiden Estersäuren stimmt auch besser mit den Formeln der beiden Estersäuren überein als das umgekehrte. Nach Goldschmiedt und Kirpal¹ sind die Formeln:



Dass die γ -Estersäure die stärkere ist, ist zu erwarten, weil in ihr zwei negativierende Gruppen (COOCH_3 und Dimethoxybenzoyl) in Orthostellung zum freien Carboxyl stehen, in der β -Säure dagegen nur eine, während der zweite Orthosubstituent Wasserstoff ist. Dazu kommt, dass hinsichtlich der Stellung des Stickstoffes zum freien Carboxyl die γ -Estersäure der Nicotinsäure, die β -Säure der *i*-Nicotinsäure entspricht. Nun ist aber die Constante der Nicotinsäure größer als die der *i*-Nicotinsäure.² Man könnte es vielleicht auffällig finden, dass der Unterschied der Constanten der Papaverinestersäuren nicht größer ist. Es ist aber in Betracht zu ziehen, dass der Unterschied der Constanten der β - und γ -Pyridincarbonsäure nicht groß ist (0·00137, beziehungsweise 0·00109), und dass die Gruppe *m-p*-Dimethoxybenzoyl vermuthlich nur schwach negativierend wirkt, entsprechend dem Umstande, dass Veratrum-säure (*m-p*-Dimethoxybenzoesäure, $K = 0\cdot0036$) schwächer ist als Benzoesäure ($K = 0\cdot006$).³

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 496 (1896).

² Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 386 (1889).

³ Ebendort S. 246, 267.

25. *m*-Sulfobenzoessäure.

Dieses Präparat wurde von Fräulein M. Furcht dargestellt, welche gegenwärtig mit der Untersuchung der Veresterung dieser Säure beschäftigt ist. Die Substanz war nicht ganz rein und enthielt insbesondere etwas Asche. Ich gebe daher die Messungen mit einigem Vorbehalt.

μ_{∞} ist nach den Ostwald'schen Regeln geschätzt, obwohl Sulfosäuren sich diesen Regeln nicht genau anschließen.¹ Die Größe der von Ostwald² beobachteten Abweichungen sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	μ_1	μ_2	μ_3
Benzolsulfosäure	358·6	358·4	355·3
<i>m</i> -Nitrobenzolsulfosäure	355·6	356·6	354
Naphtalinsulfosäure	351·7	356·2	352
Pseudocumolsulfosäure	352·6	353·0	351

Die Zahlen beziehen sich auf Siemenseinheiten. μ_1 bedeutet die moleculare Leitfähigkeit der Säuren für $\nu = 1024$, μ_2 die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, berechnet aus der Leitfähigkeit der Natronsalze durch Addition von $277 \cdot 8$,³ μ_3 die nach den Ostwald'schen Regeln nach der Zahl der Atome in der Molekel geschätzte Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Man sieht wohl, dass μ_3 fast immer kleiner ist als μ_1 und μ_2 , obwohl es gleich μ_2 und größer als μ_1 sein sollte. Der Fehler von μ_3 beträgt durchschnittlich etwa 3 Einheiten; da die Unsicherheit der Zahlen 1 bis 2 Einheiten beträgt, ist der Fehler von μ_3 nicht sehr erheblich. Mir war bei der Wahl von μ_{∞} der Umstand maßgebend, dass bei einem der *m*-Sulfobenzoessäure besonders nahestehenden Körper, nämlich der im folgenden zu besprechenden *m*-Sulfosäure des Benzoessäuremethylesters, das aus der Atomzahl geschätzte μ_{∞} um zwei Einheiten größer ist als die Leitfähigkeit bei $\nu = 1397$ und daher in diesem Falle als ziemlich richtig zu betrachten ist.

¹ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 851 (1888).

² Zeitschr. für physik. Chemie, 1, 77, 82 (1887).

³ Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl. III, S. 693.

$$\mu_{\infty} = 377$$

<i>v</i>	11·27	22·56	45·21	90·60	181·6
μ	324·3	343·9	354·9	368·9	389·3
<i>m</i>	0·8598	0·9120	0·9410	0·9782	1·032
<i>K</i>	46·8	41·9	33·2	48	—
<i>k</i>	1·69	2·08	2·30	4·66	—

<i>v</i>	364·3	731·0	1467 ¹	2946 ¹
μ	399·8	418·1	435·1	464·2
<i>m</i>	—	—	—	—
<i>K</i>	—	—	—	—
<i>k</i>	—	—	—	—

$$K = 40?$$

k bedeutet die Dissociationsconstante nach der Formel von van t' Hoff für starke Elektrolyte:²

$$\frac{m^{\frac{3}{2}}}{(1-m)\sqrt{v}} = k.$$

Die *m*-Sulfobenzoesäure befindet sich bei *v* = 180 im Gebiete der zweibasischen Dissociation. Obwohl sie eine recht starke Säure ist, befolgt sie bis *v* = 90 annähernd das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz. Um dies zu zeigen, habe ich mit *K* = 44 die Werte von μ und *m* berechnet. Die Ergebnisse sind:

<i>v</i>	<i>m</i> berechnet	<i>m</i> gefunden	μ berechnet	μ gefunden
11·27	0·8531	0·8598	321·7	324·3
22·56	0·9154	0·9120	345·2	343·9
45·21	0·9541	0·9410	359·9	354·9
90·60	0·9761	0·9782	368·1	368·9

Ostwald³ hat bereits erwähnt, dass starke organische Säuren in manchen Fällen eine Übereinstimmung mit der Dissociationsformel zeigen, welche sich innerhalb der Fehlergrenzen hält.

¹ *t* = 25·12°.

² Zeitschr. für physik. Chemie 18, 301, (1895).

³ Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl. II¹, 695.

Die van t' Hoff'sche Formel scheint nach der gegebenen Berechnung bei der *m*-Sulfobenzoesäure völlig zu versagen, da die *k*-Werte einen ausgesprochen aufsteigenden Gang zeigen. Das ist auffallend bei einer Säure, die stärker dissociiert ist als äquimoleculare Chlorkaliumlösungen. Indes lässt sich die Unbrauchbarkeit der van t' Hoff'schen Formel im vorliegenden Falle nicht mit Sicherheit behaupten, da die Werte der Constanten sehr von μ_{∞} abhängen. Ich will dies an den Messungen von Ostwald¹ an der Benzolsulfosäure zeigen.

Die folgenden Leitfähigkeiten beziehen sich auf Siemens-einheiten. Da $\mu_{1024} = 358.6$ ist, kann μ_{∞} kaum kleiner als 360 sein. Aus der Atomzahl würde sich $\mu_{\infty} = 355.3$, aus der Leitfähigkeit des Natriumsalzes $\mu_{\infty} = 358.4$ ergeben. Ich habe die Berechnung für die Werte 360, 362 und 366 durchgeführt.

<i>v</i>	32	64	128	256	512	1024
μ	326.0	336.9	344.8	353.3	357.2	358.6

Für $\mu_{\infty} = 360$:

<i>m</i>	0.9056	0.9358	0.9578	0.9815	0.9923	0.9960
<i>K</i>	27	21	17	20	25	24
<i>k</i>	1.61	1.76	1.96	3.29	5.67	7.77

Für $\mu_{\infty} = 362$:

<i>m</i>	0.9006	0.9308	0.9526	0.9762	0.9868	0.9906
<i>K</i>	25	20	15	16	14	10
<i>k</i>	1.52	1.62	1.73	2.53	3.28	3.28

Für $\mu_{\infty} = 366$:

<i>k</i>	1.36	1.39	1.39	1.71	1.78	1.50
--------------------	------	------	------	------	------	------

Die Benzolsulfosäure ist stärker dissociiert als Kaliumchlorat.² Für $\mu_{\infty} = 360$ folgt sie dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetze mit genügender Annäherung. Die *k*-Werte nach van t' Hoff steigen stark an. Wählt man aber μ_{∞} größer, so bekommen die *K*-Werte den bekannten absteigenden Gang,

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 1, 76 (1887).

² Vergl. die Dissociationsgrade des Kaliumchlorats bei Rudölphi, Zeitschr. für physik. Chemie, 17, 394 (1895).

der bei gut untersuchten, starken Elektrolyten regelmäßig auftritt; dagegen tritt das Ansteigen der k -Werte zurück und ist bei $\mu_\infty = 366$ nicht mehr deutlich ausgesprochen.

Unter diesen Umständen sind Präzisionsmessungen an Sulfosäuren von großem Interesse. Für die Theorie der Abweichungen vom Ostwald'schen Verdünnungsgesetze ist es von hoher Wichtigkeit, zu wissen, ob die Abweichungen lediglich von der Ionenconcentration oder auch von der chemischen Natur der Ionen abhängen. Einige Thatsachen scheinen auf die letztere Möglichkeit hinzudeuten.

26. *m*-Sulfobenzoe- α -methylestersäure.

Die beiden Estersäuren der *m*-Sulfobenzoesäure wurden von Fräulein M. Furcht dargestellt; näheres hierüber wird später mitgetheilt werden.

Der Schmelzpunkt der α -Estersäure liegt bei 138° ; das zu den Messungen verwendete Präparat schmolz bei 134 bis 136° . Die Constitutionsformel ist $C_6H_4(COOH)(SO_3CH_3)$. Die Lösungen sind wegen Verseifung nicht haltbar. Das ist auch nicht anders zu erwarten. Denn die Sulfonsäureester werden überhaupt durch Wasser leicht verseift; bei dem vorliegenden Körper wird die Verseifung außerdem durch die aus dem Carboxyl gebildeten Wasserstoffionen beschleunigt.

Bei allen Estersäuren ist die Verseifung durch Wasser ein durch Autokatalyse beeinflusster Vorgang. Doch wird hiedurch in den meisten Fällen keine auffällige Unbeständigkeit der wässrigen Lösungen bei Zimmertemperatur herbeigeführt.

Durch Erwärmen bereitete Lösungen geben völlig unbrauchbare Werte, wie aus folgenden zwei Beispielen ersichtlich ist:

$$\mu_\infty = 375$$

v	321·4	258 1
μ	199·2	342·1
m	0·5310	0·9120
K	0·187	3·66

Der definitive Versuch wurde durch Auflösen einer gewogenen Substanzmenge in der Kälte gemacht. Die Lösung

dauerte $4\frac{3}{4}$ Stunden. Dann wurde die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit beobachtet.

$$v = 651$$

Zeit (Minuten)	μ	m	K
0	198·6	0·5293	0·0914
22	202·2	0·5391	—
51	207·5	0·5534	—
89	215·1	0·5736	—
129	222·4	0·5927	—
204	236·4	0·6301	—
225 ¹	239·7	0·6389	0·174

Bei völliger Verseifung müsste $\mu = 413$ werden.

Die Änderung der Leitfähigkeit geht in dem untersuchten Intervalle ungefähr proportional der Zeit. Zu Beginn der Auflösung geht die Verseifung jedenfalls langsamer vor sich, da sie ja bei Beginn der Lösung die Geschwindigkeit Null hat. Es wurde daher die Annahme gemacht, dass die bei Beginn der Messungen bereits eingetretene Verseifung denselben Betrag erreicht, den sie gehabt hätte, wenn die Lösung augenblicklich erfolgt wäre und die Lösung dann die Hälfte der wirklich zur Lösung erforderlichen Zeit gestanden wäre. Unter dieser Annahme kann man für $v = 651$ schätzen: $\mu = 180\cdot3$, $m = 0\cdot4808$ und

$$K = 0\cdot068.$$

Leider wurde unterlassen zu untersuchen, ob die Lösung in der Vorrathsflasche sich in gleichem Maße geändert hat wie im Widerstandsgefäß. Ein Einfluss der Elektroden ist nicht undenkbar.

27. *m*-Sulfobenzoe- β -methylestersäure.

Schmelzpunkt 65° , Formel $C_6H_4(COOCH_3)(SO_3H)$. Schmelzpunkt der zu den Messungen verwendeten Probe 56 bis 62° . Die Auflösung trat bei Zimmertemperatur fast augenblicklich ein.

¹ $t = 25\cdot12^\circ$.

$$\mu_{\infty} = 375$$

v	43·21	86·54	173·4	347·5	696·7	1397
μ	341·8	356·6	362·9	364·0?	369·1	373·2
m	0·9114	0·9504	0·9674	0·9703?	0·9838	0·9948
K	22	21	17	9?	9	14
k	1·49	2·01	2·22	1·73?	2·28	5·10

$$K = 20?$$

k bedeutet wieder die Constante nach der van t' Hoff'schen Formel.

μ_{∞} ist wie in den anderen Fällen nach der Atomzahl geschätzt; es ist mit dem gefundenen μ_{1397} vereinbar.

Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz steht mit den Versuchen in annäherndem Einklange. Mit $K=22$ berechnen sich folgende Werte:

v	m berechnet	m gefunden	μ berechnet	μ gefunden
43·21	0·912	0·911	342·3	341·8
86·54	0·952	0·950	357·3	356·6
173·4	0·975	0·967	365·8	362·9
347·5	0·987	0·970?	370·4	364·0?
696·7	0·994	0·984	372·8	369·1
1397	0·996	0·995	373·8	373·2

Bezüglich der Anwendung der van t' Hoff'schen Formel gilt das bei der freien Sulfosäure Gesagte. Für den gewählten Wert von μ_{∞} gilt die Formel nicht, da die Constanten rasch ansteigen. Aber es ist nicht ausgeschlossen, dass μ_{∞} höher gewählt werden muss; dadurch würden sich die Zahlen zu Gunsten der van t' Hoff'schen und zu Ungunsten der Ostwald'schen Formel verschieben.

Die Lösung $v=1397$ erleidet bei 25° keine rasche Verseifung. In $\frac{3}{4}$ Stunden sank der Widerstand um 0·61%. Da aber gleichzeitig die Temperatur um 0·25° gestiegen war, kann die Widerstandsänderung lediglich durch die Temperaturänderung bewirkt worden sein.

28. *s*-Tribrombenzoesäure.

Da ich von einer früheren Arbeit her¹ ein reines Präparat besaß, reihe ich seine Leitfähigkeit hier an, obwohl sie eigentlich nicht in den Rahmen dieser Abhandlung gehört.

$$\mu_{\infty} = 379$$

<i>v</i>	128·6	257·2	514·9	1031
μ	324·5	347·1	361·9	373·2
<i>m</i>	0·8558	0·9156	0·9546	0·9842
<i>K</i>	3·95	3·86	3·90	5·95 ²

$$K = 3.90$$

Nach Ostwald³ ist die Constante der *o*-Brombenzoesäure (0·145) 24mal so groß als die der Benzoesäure. Die Constante der *s*-Tribrombenzoesäure ist 27mal so groß als die der *o*-Brombenzoesäure. Der Einfluss der beiden hinzukommenden Bromatome lässt sich nicht trennen. Denn der Factor des zweiten in *o*-Stellung eintretenden Broms kann größer sein als der des ersten, ähnlich wie es bei der Dibromgallussäure⁴ der Fall ist; der Factor des Broms in *p*-Stellung ist unbekannt.

Man könnte mit Rücksicht darauf, dass Chlor in *p*-Stellung die Constante auf das 1·55fache erhöht, und dass Brom meistens etwas schwächer negativiert als Chlor, den Factor für Brom in *p*-Stellung zu 1·4 schätzen. Dann würde sich der Factor für das zweite Brom in *o*-Stellung zu 19 ergeben, also kleiner als für das erste Brom. Dann läge ein Fall vor, wo (abweichend von der Dibromgallussäure) die doppelte *o*-Substitution nicht eine besonders große Verstärkung, sondern im Gegentheile eine Schwächung der Wirkung der einzelnen Substituenten hervorruft.

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 18, 217 (1897).

² Wegen der fast völligen Dissociation ist der Einfluss der Versuchsfehler auf den *K*-Wert sehr groß.

³ Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 256 (1889).

⁴ Ebendort S. 257.

Beziehungen zwischen den Affinitätsconstanten der freien Säuren und der Estersäuren.

In einer früheren Arbeit¹ habe ich gezeigt, dass die Affinitätsconstanten der Estersäuren mit den der dazugehörigen zweibasischen Säuren durch eine Beziehung von der Form $K_\alpha + K_\beta = aK$ verknüpft sind, wo K_α und K_β die Affinitätsconstanten der beiden isomeren Estersäuren, K die der freien Säure bedeuten. Bei symmetrischen Säuren ist $K_\alpha = K_\beta$, a ist der Factor, welcher den Einfluss des Ersatzes des ionisierbaren Wasserstoffes der einen sauren Gruppe durch Alkyl auf die Dissociationsconstante der freibleibenden sauren Gruppe ausdrückt. Von diesem Factor ist nach den Untersuchungen von Ostwald² zu erwarten, dass er für Säuren, welche dieselben sauren Gruppen in derselben Stellung enthalten, ungefähr denselben Wert hat. Dagegen ist eine Abhängigkeit der a -Werte von der Natur der sauren Gruppe (COOH, SO₃H etc.), von der Natur des Alkyls und von der gegenseitigen Stellung der sauren Gruppen möglich.

Die Beobachtungen an Dicarbonsäuren, welche in meiner früheren Abhandlung benützt wurden, haben a -Werte ergeben, welche in der Regel auch bei Säuren mit verschiedener Stellung der Carboxyle von derselben Größenordnung waren; auch die a -Werte für Methyl- und Äthylestersäuren erwiesen sich als wenig voneinander verschieden.

Im folgenden soll nun geprüft werden, wie sich die neu hinzugekommenen Beobachtungen zu dieser Regelmäßigkeit verhalten. Außerdem sind noch Beobachtungen von Ostwald,³ hinsichtlich der Phenyllutidindicarbonsäure, einer symmetrischen Dicarbonsäure, benützt; die betreffenden K -Werte sind ziemlich unsicher. Für die Affinitätsconstante der Papaverinsäure wurde der von Ostwald⁴ geschätzte Wert benützt. Ferner bedürfen die in meinen früheren Tabellen angegebenen

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 153 (1895).

² Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 170 ff. (1889).

³ Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 394 (1889).

⁴ Ebendort S. 398.

Werte für Hemipinsäure einer Abänderung; der damals benützte K -Wert für Hemipinsäure bezieht sich auf m -Hemipinsäure.¹

Für **Methylestersäuren** ergeben sich folgende a -Werte:

	K	K_α	K_β	a
3-Nitrophtalsäure	1·31	0·21	1·6	1·38
Hemipinsäure	0·110	0·016	0·130	1·33
Bromterephthalsäure	0·62	0·0371	0·50	0·87
Nitroterephthalsäure	1·87	0·0770	1·90	1·06
Oxyterephthalsäure	0·269	0·0250	0·277	1·12
Papaverinsäure	0·9	0·39	0·61	1·11
m -Sulfobenzoensäure	40?	0·068	20?	0·5?

Hiezu kommen noch die in der früheren Mittheilung angegebenen a -Werte für Bernsteinsäure, Weinsäure, Phtalsäure und Kampfersäure. Für Carbonsäuren und deren Methylestersäuren ergibt sich der Mittelwert

$$a = 1·07.$$

Der a -Wert für m -Sulfobenzoensäure ist wegen der Unsicherheit der Constanten in hohem Maße unsicher. Immerhin ist er aber in der Größenordnung mit den a -Werten aus Carbonsäuren vergleichbar. Dadurch wird wahrscheinlich gemacht, dass die a -Werte für die Alkylierung der Sulfogruppe sich von den a -Werten für die Alkylierung von Carboxylgruppen nicht allzusehr unterscheiden; das konnte nicht von vorneherein als selbstverständlich betrachtet werden.

Vor kurzem sind Messungen von Bone und Sprankling² veröffentlicht worden, welche sich auf die Estersäuren einer *dreibasischen* Säure, der Tricarballylsäure, beziehen. Auch hier erhält man einen ähnlichen, wenn auch von dem Mittelwerte für Methylestersäuren von Carbonsäuren erheblich abweichenden Wert.

Von den drei Carboxylen der Tricarballylsäure $\text{CH}_2(\text{COOH})-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2(\text{COOH})$ sind zwei gleichwertig; ihre Affinitätsconstanten mögen mit K_1 bezeichnet werden. Das dritte

¹ Kirpal, Monatshefte für Chemie, 18, 461 (1897).

² Chem. Centralblatt, 1902, I, 111.

Carboxyl ist von den beiden anderen verschieden; seine Affinitätsconstante sei K_2 . Dann ist die Affinitätsconstante der Tricarballylsäure

$$K = 2K_1 + K_2 = 0.0220.$$

Es sind zwei isomere Monomethylestersäuren möglich. Nach Bone und Sprankling kommen ihnen die Affinitätsconstanten $K_\alpha = 0.0075$ und $K_\beta = 0.00935$ (Mittel aus den beiden angegebenen Zahlen 0.00925 und 0.00945) zu. Man darf wohl mit Bone und Sprankling der Estersäure mit der Constante 0.0075 die Constitution $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{—CH}(\text{COOH})\text{—CH}_2(\text{COOCH}_3)$ zuschreiben.

Da im vorliegenden Falle die Estersäuren zweibasische Säuren sind, sind ihre Dissociationsconstanten als Summen der Dissociationsconstanten von zwei Carboxylen aufzufassen. Man kann nun wieder annehmen, dass die Alkylierung eines Carboxyls die Constanten der frei bleibenden Carboxyle um einen und denselben Factor a ändert, unabhängig von der Stelle, an der das Alkyl eintritt. Dann wird

$$K_\alpha = a(K_1 + K_2), \quad K_\beta = 2aK_1.$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung $K = 2K_1 + K_2$ folgt durch Elimination von K_1 und K_2

$$a = \frac{2K_\alpha + K_\beta}{2K}.$$

Durch Einsetzung der Zahlenwerte erhält man $a = 0.55$. Ähnliche und stärkere Abweichungen der a -Werte vom Mittelwerte haben sich bereits an den von mir früher aus Äthylestersäuren abgeleiteten Werten gezeigt (vergl. Malonsäure, Äthyl- und Diäthylmalonsäure, Maleinsäure).

Vertauscht man die Constitutionsformeln der beiden Estersäuren, so wird $a = 0.60$.

Die ebenfalls von Bone und Sprankling angegebenen Affinitätsconstanten der $\alpha\alpha$ -Dimethyltricarballylsäure und ihrer Monomethylestersäuren lassen sich vorläufig für eine derartige Rechnung nicht benützen, da in diesem Falle drei Monomethylestersäuren möglich, aber anscheinend nur zwei bekannt sind.

Der in meiner früheren Arbeit gegebenen Tabelle für **Äthylestersäuren** symmetrischer Dicarbonsäuren sind folgende Äthylestersäuren symmetrischer und unsymmetrischer Dicarbonsäuren anzuschließen:

Säure	K	K_α	K_β	a
3, 6-Dichlorphtalsäure	3·45	1·5	1·5	0·87
Hemipinsäure	0·110	0·0148	0·101	1·05
Phenyllutidindicarbonsäure . . .	0·012	0·004	0·004	0·67

Als Mittelwert erhält man, wenn man die in der früheren Abhandlung mit einem Sterne bezeichneten Werte und außerdem den sehr unsicheren Wert für Phenyllutidindicarbonsäure weglässt, $a=0\cdot94$, wenn man dagegen, was wohl angemessener ist, nur die stark abweichenden a -Werte der Maleinsäure und Diäthylmalonsäure weglässt,

$$a = 0\cdot90.$$

Für die Hemipinpropylestersäuren hat man $K=0\cdot110$, $K_\alpha=0\cdot0144$, $K_\beta=0\cdot093$, $a=0\cdot097$.

Die neu hinzugekommenen Beobachtungen bestätigen im allgemeinen die Resultate meiner früheren Arbeit. Nur sind die Schwankungen der a -Werte bei den Methylestersäuren, entsprechend dem größeren Beobachtungsmaterial größer geworden.

Dass die a -Werte **constitutiven Einflüssen** unterliegen, ist von vorneherein wahrscheinlich. Zu einer Formulierung derselben reichen die vorhandenen Beobachtungen nicht aus, zumal die Affinitätsconstanten und daher auch die a -Werte zum großen Theile mit für den vorliegenden Zweck sehr erheblichen Unsicherheiten behaftet sind. Immerhin sei darauf aufmerksam gemacht, dass die substituierten Phtalsäuren hohe Werte geben (1·33, 1·38), die substituierten Terephtalsäuren wesentlich kleinere (0·87 bis 1·12). Zwischen der Stärke der Säuren und den a -Werten ist kein Zusammenhang erkennbar.

Die von mir früher ausgesprochene Vermuthung, dass die α -Werte mit steigender **Kohlenstoffzahl des Alkyls** abnehmen, wird durch die neueren Beobachtungen nicht erschüttert. Zur Beurtheilung dieser Frage eignen sich die Mittelwerte von α wenig, da sie wegen der erwähnten constitutiven Einflüsse von der Natur der bei der Bildung des Mittels berücksichtigten Säuren abhängen. Ausschlaggebend sind Reihen von α -Werten, die man bei derselben Säure durch Eintritt verschiedener gesättigter Alkyle erhält. In der That zeigt sich sowohl bei der Hemipinsäure, als auch bei der Phtalsäure und Bernsteinsäure die Abnahme des α mit steigender Kohlenstoffzahl des Alkyls.

Als Abweichung von dieser Gesetzmäßigkeit könnte der Umstand betrachtet werden, dass Bethmann¹ für die Äthylestersäure der Cinchomeronsäure eine größere Affinitätsconstante angibt als für die Methylestersäure. Die α -Werte können in diesem Falle nicht angegeben werden, da die Cinchomeronsäure eine unsymmetrische Säure ist und die isomeren Estersäuren nicht bekannt sind. Vorläufig können die Affinitätsconstanten der Cinchomeronestersäuren nicht gegen die besprochene Regelmäßigkeit ins Treffen geführt werden, erstens, weil die analoge Constitution der bekannten Estersäuren, wenn auch wahrscheinlich, so doch bisher nicht bewiesen ist, und zweitens, weil die Constante der Methylestersäure sehr unsicher bestimmt ist.

Über die zweibasische Dissociation der Säuren.

Die zweibasischen Säuren bilden bekanntlich in mäßiger Verdünnung in der Regel nur einwertige Ionen in merklicher Menge. Erst bei steigender Verdünnung treten auch zweiwertige Ionen in größerem Maße auf; das äußert sich in einem starken Ansteigen der Affinitätsconstanten, wenn man diese nach der für einbasische Säuren giltigen Formel berechnet.

Bei welcher Verdünnung die zweibasische Dissociation merklich wird, hängt von der Constitution der Säure ab.

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 5, 417 (1890).

Ostwald¹ hat aus theoretischen Erwägungen den Schluss gezogen, dass die zweibasische Dissociation schwerer eintritt, wenn die sauren Gruppen räumlich benachbart sind, als wenn sie weiter voneinander entfernt sind. Dieser Schluss ist durch die Erfahrung bestätigt worden.

Die vorliegenden Beobachtungen zeigen nun, dass die Leichtigkeit, mit der die zweibasische Dissociation eintritt, auch von der Stärke der Säuren abhängt. Je stärker eine Säure ist, bei umso kleinerer Verdünnung wird bei analoger Constitution die zweibasische Dissociation merklich.

Diese Gesetzmäßigkeit steht damit in Zusammenhang, dass die zweibasische Dissociation mit der Concentration der einwertigen Ionen steigt; letztere nimmt bei umso kleinerer Verdünnung große Werte an, je stärker die Säure ist. Nichtsdestoweniger ist die erwähnte Beziehung nicht selbstverständlich; denn die Wirkung auf die Merklichkeit der zweibasischen Dissociation, welche bei gegebener Verdünnung durch die Unterschiede in der Concentration der einwertigen Ionen hervorgebracht wird, könnte durch die Verschiedenheit der Constanten für die zweibasische Dissociation verwischt werden. Nach Smith¹ ist bei alkylierten Malonsäuren und Bernsteinsäuren »die Dissociationsconstante des zweiten Wasserstoffatoms einer substituierten Säure umso kleiner, je größer die Dissociationsconstante des ersten Wasserstoffatoms ist, d. h. der Einfluss der Substituenten auf die Dissociation der beiden Wasserstoffatome äußert sich im umgekehrten Sinne«. In den Fällen, wo die Smith'sche Regel zutrifft, wird also bei Einführung eines negativierenden Substituenten in eine zweibasische Säure die Constante des ersten Wasserstoffatoms größer, die des zweiten kleiner. Die Veränderung der ersten Constante begünstigt die zweibasische Dissociation, die der zweiten hemmt sie. Welche Wirkung überwiegt, lässt sich ohne Kenntnis der quantitativen Gesetze dieser Beeinflussungen nicht angeben. Es ist also ebensowohl möglich, dass bei der

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 9, 553 (1892).

² Ebendort, 25, 263 (1898).

stärkeren Säure die zweibasische Dissociation erst bei größerer Verdünnung merkbar wird als bei der schwächeren, wie, dass das Umgekehrte eintritt.

Dass bei verwandten Säuren die zweibasische Dissociation umso früher eintritt, je stärker die Säure ist, lässt sich zunächst an den substituierten Phtalsäuren darthun. Die Phtalsäure ($K = 0.121$), 4-Oxyphthalsäure ($K = 0.120$), Hemipinsäure ($K = 0.110$) und *m*-Hemipinsäure ($K = 0.145$) zeigen bei $v = 1024$ noch keine merkliche zweibasische Dissociation. Bei den stärkeren substituierten Phtalsäuren wird dagegen die zweibasische Dissociation früher merklich, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Säure	K	$\frac{K_{128} - K_{64}}{K}$	$\frac{K_{256} - K_{128}}{K}$	$\frac{K_{512} - K_{256}}{K}$	$\frac{K_{1024} - K_{512}}{K}$
4-Nitrophtalsäure	0.77	-0.04	0.10	0.02	0.73
3-Nitrophtalsäure	1.31	-0.02	-0.01	0.19	0.11
3-Chlorphtalsäure ¹	2.5	0.28	—	—	—
3,6-Dichlorphtalsäure	3.45	0.25	1.2	—	—

K_{64} bezeichnet hier den bei $v = 64$ gefundenen Wert der Affinitätsconstante. Die vorstehenden Verhältnisse bedeuten also das Anwachsen der Affinitätsconstanten bei Verdoppelung der Verdünnung in Bruchtheilen des im Gebiete der einbasischen Dissociation giltigen Wertes der Affinitätsconstante. Die fettgedruckten Zahlen bedeuten den Beginn des stärkeren Ansteigens der Affinitätsconstanten. Die Zahlen werden naturgemäß von den Versuchsfehlern stark beeinflusst, lassen aber doch erkennen, dass die zweibasische Dissociation umso früher merklich wird, je größer die Affinitätsconstante ist.

Die gleiche Erscheinung zeigt sich noch deutlicher bei den substituierten Terephtalsäuren.

¹ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 378 (1889).

Säure	K	$\frac{K_{128}-K_{64}}{K}$	$\frac{K_{256}-K_{128}}{K}$	$\frac{K_{512}-K_{256}}{K}$	$\frac{K_{1024}-K_{512}}{K}$
Oxyterephthal- säure ¹	0·269	—	—	0·05	0·25
Bromterephthal- säure	0·62	—	— ²	0·21	1·8
Nitroterephthal- säure	1·87	0·07	0·35	—	—

Ebenso zeigt sich die Regelmäßigkeit bei den *i*-Phtal-säuren. Bei der *i*-Phtalsäure ($K = 0\cdot0287$) ist die zweibasische Dissociation bei $v = 1024$ nach der Messung von Ostwald³ noch nicht merklich, bei der Trimesinsäure ($K < 0\cdot055$) dagegen nach den Messungen von Bethmann⁴ schon unter $v = 55$. Dass die Constante der Trimesinsäure größer ist als die der *i*-Phtalsäure, ist allerdings nicht sicher, aber doch wahrscheinlich.

Die Kleinheit des Beobachtungsmateriales gestattet nicht, die Möglichkeit auszuschließen, dass außer der Entfernung der sauren Gruppen und der Stärke der Säuren noch andere Gesichtspunkte mit der Leichtigkeit des Eintretens der zweibasischen Dissociation in Verbindung zu bringen sind. Es ist daher auch denkbar, dass in einzelnen Fällen die hier aufgezeigte Regelmäßigkeit durch andere Umstände verdeckt wird, geradeso, wie bei den im Vorhergehenden aufgeführten substituierten Phtal- und Terephtalsäuren der Einfluss der Entfernung der Carboxyle durch die die Stärke der Säuren beeinflussenden Substituenten zwar nicht völlig aufgehoben, aber doch etwas verwischt wird. Viel reiner tritt der Einfluss der Entfernung der Carboxyle bei der Fumar- und Maleinsäure hervor; in diesem Fall wird bei der schwächeren Säure (der Fumarsäure) die zweibasische Dissociation bei größerer Concentration merklich.

¹ Für die K -Werte bei den angegebenen Verdünnungen sind die Messungen von Ostwald (Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 377 (1889)) benützt.

² $\frac{K_{340}-K_{170}}{K} = 0\cdot11$.

³ Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 376 (1889).

⁴ Ebendort, 5, 398 (1890).

Auch in der Fettreihe findet sich, wenn nicht die Configuration Störungen hervorruft, bei verwandten Säuren die Beziehung, dass die zweibasische Dissociation bei umso größerer Concentration merklich wird, je stärker die Säure ist. Malonsäure¹ ($K = 0.16$) und Dipropylmalonsäure² ($K = 1.12$) zeigen bei $v = 1024$ noch keine merkliche zweibasische Dissociation, dagegen Dibenzylmalonsäure³ ($K = 4.1$) schon über $v = 256$ und Chlormalonsäure⁴ ($K = 4.0$) schon unter $v = 128$. Bei den Bernsteinsäuren tritt entsprechend dem Ostwald'schen Satze die zweibasische Dissociation leichter ein. Aber auch hier ist bei $v = 1024$ die zweibasische Dissociation noch nicht merklich, wenn die Säure schwach ist, z. B. bei der Bernsteinsäure⁵ selbst ($K = 0.00665$) und bei der Äthyl-dimethylbernsteinsäure⁶ ($K = 0.0556$). Dagegen ist bei der Weinsäure⁷ ($K = 0.097$) über $v = 512$ die zweibasische Dissociation deutlich erkennbar; bei der Chlor- und Brombernsteinsäure⁸ ($K = 0.284$, beziehungsweise 0.278) ist sie schon über $v = 256$ merklich und über $v = 512$ stark. Die Messungen an der Dibenzoylweinsäure⁹ fügen sich ebenfalls der Regel; doch kann hier Verseifung mitgewirkt haben. Ferner ist die Brombrenzweinsäure¹⁰ ($K = 0.478$) anzuschließen, bei der die zweibasische Dissociation schon über $v = 128$ hervortritt. Scheinbare Ausnahmen bilden Asparaginsäure¹¹ und Glutaminsäure;¹² doch ist diesem Umstand keine Bedeutung beizulegen,

¹ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 282 (1889); Bethmann, ebendort, 5, 402 (1890); Walden, ebendort, 8, 448 (1891).

² Smith, Zeitschr. für physik. Chemie, 25, 201 (1898).

³ Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, 8, 452 (1891).

⁴ Ebendort.

⁵ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 282 (1889).

⁶ Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, 8, 475 (1891).

⁷ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 372 (1889); Walden, ebendort, 8, 466 (1891).

⁸ Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, 8, 478, 479 (1891).

⁹ Ebendort S. 473.

¹⁰ Ebendort S. 480.

¹¹ Ebendort S. 481.

¹² Ebendort S. 489.

da auch die Amidoderivate einbasischer Säuren mit der Verdünnung ansteigende K -Werte geben.¹

Die Beziehungen zwischen der Constitution und dem Auftreten der zweibasischen Dissociation nehmen eine andere Form an, wenn man nicht die Verdünnungen, sondern die Dissociationsgrade vergleicht, bei denen die zweibasische Dissociation erheblich wird. Ich führe eine derartige Betrachtung nicht durch, weil man bei dem üblichen Verdünnungsschema die Affinitätsconstanten der Säuren nicht für dieselben Dissociationsgrade erhält. Man müsste also die K -Werte für bestimmte Dissociationsgrade durch Interpolation ermitteln; das ist aber wegen des großen Einflusses der Versuchsfehler auf die K -Werte sehr unsicher.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die elektrische Leitfähigkeit einer Anzahl von Säuren und Estersäuren, sowie des neutralen 4-Oxyphthalsäuremethylesters ($K = 10^{-5}$?) untersucht. Für die Säuren und Estersäuren werden folgende Werte der Affinitätsconstanten angenommen:

N a m e	Freie Säure	α -Estersäure	β -Estersäure
3-Nitroptalsäure	1·31	0·21 ²	1·6 ²
4-Nitroptalsäure	0·77	0·46 ^{2, 5}	—
4-Oxyptalsäure	0·120	0·0205 ^{2, 5}	—
3, 6-Dichlorptalsäure	3·45	1·5 ³	—
Hemipinsäure	0·110	0·0144 ⁴	0·093 ⁴
Bromterephthalsäure	0·62	0·0371 ²	0·50 ²
Nitroterephthalsäure	1·87	0·0770 ²	1·90 ²
Oxyterephthalsäure	0·269	0·0250 ²	0·277 ²
Papaverinsäure	—	0·39 ²	0·61 ²
<i>m</i> -Sulfobenzoesäure	40?	0·068 ²	20? ²
<i>s</i> -Tribrombenzoesäure	3·90	—	—

¹ Siehe z. B. Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 261 (1889).

² Methylestersäuren.

³ Äthylestersäuren.

⁴ Propylestersäuren,

⁵ Constitution unbekannt.

Die Estersäuren unbekannter Constitution sind willkürlich in die Reihe der α -Estersäuren eingesetzt; es soll damit über ihre Constitution nichts ausgesagt werden.

2. Es wird das Verhältnis der Affinitätsconstanten der Hemipinsäure und der Papaverinestersäuren zur Constitution dieser Verbindungen besprochen.

3. Die Leitfähigkeiten der Oxyterephthalestersäuren bestätigen die aus chemischen Gründen angenommenen Constitutionsformeln.

4. Bei der *s*-Tribrombenzoesäure scheint die doppelte Orthosubstitution nicht eine besonders große Erhöhung der Affinitätsconstanten, sondern im Gegentheil eine Schwächung der Wirkung der einzelnen Substituenten hervorzurufen.

5. Es werden Angaben über den Schmelzpunkt der 3-Nitroptal- α -methylestersäure gemacht.

6. Die Sulfonsäuren scheinen trotz ihrer weitgehenden Dissociation annähernd das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz zu befolgen. Dies ist für die Theorie der Abweichungen der starken Elektrolyse vom Massenwirkungsgesetz wichtig; denn dann wären diese Abweichungen nicht bloß von den Concentrationen der Ionen, sondern auch von ihrer chemischen Natur abhängig.

7. Die Summe der Affinitätsconstanten der zu einer Dicarbonsäure gehörigen zwei Estersäuren, dividiert durch die Affinitätsconstante der freien Säure, gibt bei Methylestersäuren im Mittel den Wert 1·07, bei Äthylestersäuren 0·90. Die vereinzelte Beobachtung an den Hemipinpropylestersäuren gibt für dieses Verhältnis den Wert 0·97. Die aus vereinzeltten Beobachtungen an sulfonierten Carbonsäuren und Tricarbonsäuren abgeleiteten Werte dieses Verhältnisses sind von der gleichen Größenordnung.

Die Werte dieses Verhältnisses sind für substituierte Phtalsäuren größer als für substituierte Terephtalsäuren. Mit steigender Kohlenstoffzahl des gesättigten Alkyls nimmt der Wert dieses Verhältnisses ab.

8. Je stärker eine Säure ist, bei umso kleinerer Verdünnung wird bei analoger Constitution die zweibasische Dissociation merklich.
