

Über die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren

von

Rud. Wegscheider.

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

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. April 1902.)

Von Ostwald¹ ist gezeigt worden, dass bei zwei- und mehrbasischen Säuren die elektrolytische Dissociation stufenweise erfolgt. Die nicht dissociierten Molekeln zerfallen zunächst in einwertige Ionen; ein Theil der einwertigen Ionen zerfällt weiter unter Bildung zwei- und mehrwertiger Ionen. Dasselbe ist auch für mehrwertige Basen und analog constituirte Salze anzunehmen. Im folgenden beschäftige ich mich bloß mit zweibasischen Säuren; die zu gebenden Auseinandersetzungen sind aber selbstverständlich ohne weiteres oder mit geringen Änderungen auf alle dem Massenwirkungsgesetze gehorchenden Elektrolyten von der Formel AB_2 übertragbar, wo A und B die Ionen bedeuten. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei symmetrischen zweibasischen Säuren. Diese sollen daher zuerst behandelt werden.

I. Stufenweise Dissociation symmetrischer zweibasischer Säuren.

In der Lösung einer symmetrischen zweibasischen Säure hat man die beiden Gleichgewichte

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 186, 280 (1889).



Es sei eine Gramm-Molekel einer symmetrischen zwei-basischen Säure in v Litern Lösung enthalten. In dieser Lösung sei die Menge der einwertigen Säureionen ($\bar{S}H$) g_1 Gramm-Molekel, die der zweiwertigen Säureionen ($\bar{\bar{S}}$) g_2 Gramm-Molekel. Dann ist (ebenfalls in Gramm-Molekeln) die Menge der Wasserstoffionen $g_1 + 2g_2$, die der nicht dissociierten Säure (SH_2) $1 - g_1 - g_2$. Ferner sei k die Dissociationsconstante für die erste Stufe der elektrolytischen Dissociation, s die Constante für die zweite Stufe.

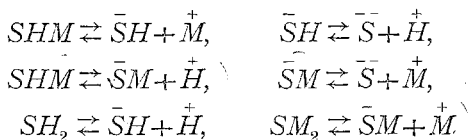
Unter Voraussetzung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes hat man dann die Gleichgewichtsbedingungen

$$k = \frac{g_1(g_1 + 2g_2)}{(1 - g_1 - g_2)v} \quad \dots 1)$$

und

$$s = \frac{g_2(g_1 + 2g_2)}{g_1 v} \quad \dots 2)$$

Die Constante für die zweite Stufe der elektrolytischen Dissociation ist bisher nur aus Beobachtungen an den Lösungen saurer Salze der zweibasischen Säuren abgeleitet worden.¹ Bezeichnet M ein einwertiges Metall, so wird ein saures Salz durch die Formel SHM ausgedrückt. Man hat dann, wenn die Hydrolyse hinsichtlich der Base vernachlässigt werden kann, die Gleichgewichte:



Handelt es sich um das Salz einer starken Base, so kann man nicht bloß die Concentration der Molekeln MOH (die durch Hydrolyse gebildet werden könnten), sondern auch die der

¹ Trevor, Zeitschr. für physik. Chemie, 10, 339 (1892); Noyes, ebendort, 11, 495 (1893); Smith, ebendort, 25, 144, 217 (1898).

Molekeln SM_2 , \bar{SM} und SHM als verschwindend klein annehmen. Unter dieser Voraussetzung, die allerdings hinsichtlich der Molekeln SHM eine merkliche Ungenauigkeit in sich schließt, lässt sich aus der gemessenen Wasserstoffionenconcentration in der Lösung der sauren Salze die Constante der zweiten Stufe der Dissociation zweibasischer Säuren nach einer Formel berechnen, die Noyes¹ abgeleitet hat.

In der Leitfähigkeit zweibasischer Säuren verräth sich die zweite Stufe der Dissociation dadurch, dass die nach der Ostwald'schen Formel berechnete Dissociationsconstante mit steigender Verdünnung wächst. Das Problem, aus den Leitfähigkeitsbestimmungen die Constante der zweiten Dissociationsstufe zu berechnen, ist bisher nicht gelöst. Ostwald² sagt: »Die Beobachtung der elektrischen Leitfähigkeit ist in diesem Falle somit ein ziemlich unempfindliches Hilfsmittel, und die Deutung ihrer Ergebnisse ist schwierig.«³ Im folgenden will ich zeigen, dass auch die Leitfähigkeitsbestimmungen an zweibasischen Säuren gestatten, die Constanten der zweiten Dissociationsstufe wenigstens bei Säuren, deren zweibasische Dissociation bei mäßiger Verdünnung merklich wird, zu ermitteln. Allerdings haben hiebei die Beobachtungsfehler größeren Einfluss auf das Ergebnis als bei dem von Smith benützten Wege der Bestimmung der Concentration der Wasserstoffionen in Lösungen der sauren Salze durch die Zuckerinversion; aber diesem Nachtheile stehen auch Vortheile gegenüber, die sich aus dem Folgendem ergeben werden.

Als Ausgangspunkt der Berechnung können die molecularen Leitfähigkeiten dienen, welche ohnedies gewöhnlich zur Charakterisierung der Leitfähigkeit zweibasischer Säuren aus den Versuchsdaten ausgerechnet werden. Es handelt sich zunächst darum, den Zusammenhang zwischen den molecularen Leitfähigkeiten und den Ionenconcentrationen aufzustellen.

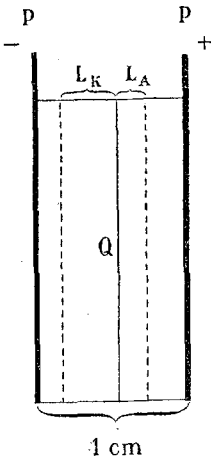
¹ Zeitschr. für physik. Chemie, *11*, 496 (1893).

² Zeitschr. für physik. Chemie, *9*, 538 (1892).

³ Vergl. auch Smith, Zeitschr. für physik. Chemie, *25*, 144 bis 145 (1898).

II. Die moleculare Leitfähigkeit symmetrischer zweibasischer Säuren.

Die moleculare Leitfähigkeit ist jene Leitfähigkeit, welche man beobachtet, wenn man zwischen Elektroden von 1 cm Abstand jene Menge der Lösung einfüllt, welche eine Gramm-Molekel der Säure enthält. Die Zahl für das moleculare Leitvermögen gibt zugleich die unter den eben erwähnten Umständen auftretende Stromstärke an, wenn die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden gleich Eins ist. Bezeichnet nämlich J die Stromstärke in Ampère, E die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden in Volt, μ die moleculare Leitfähigkeit in reciproken Ohm, so ist nach dem Ohm'schen Gesetze $J = E\mu$, woraus für $E = 1$ $J = \mu$ folgt. Die Stromstärke lässt sich aber als Function der Ionenconcentrationen und der Wanderungsgeschwindigkeiten ausdrücken.



Es seien P die Elektroden, welche zugleich Wände eines Gefäßes sind, das die Form eines rechtwinkligen Prismas hat und im übrigen von nichtleitenden Wänden begrenzt ist. Die Figur stellt einen auf den Elektroden und dem Boden des Gefäßes senkrechten Querschnitt vor. Q sei eine den Elektroden parallele Fläche vom Flächeninhalt $q \text{ cm}^2$. Die Stromstärke setzt sich dann zusammen aus den positiven Elektricitätsmengen, welche in der einen Richtung durch diesen Querschnitt wandern, und aus den negativen Elektricitätsmengen, welche ihn in der entgegengesetzten Richtung durchwandern.

Wenn ϵ die Ladung eines Gramm-Äquivalentes bedeutet und g_1 und g_2 dieselbe Bedeutung haben wie früher, wenn ferner L_K die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions in Centimetern ist, so wandern in der Zeiteinheit so viele Wasserstoffionen durch den Querschnitt, als in einem rechtwinkligen Prisma enthalten sind, welches die Grundfläche q und die Höhe L_K hat, also die in $qL_K \text{ cm}^3$ enthaltene Menge.

Nun sind in v Litern oder $1000v \text{ cm}^3$ $g_1 + 2g_2$ Mole Wasserstoffionen enthalten, daher in $qL_K \text{ cm}^3$ $\frac{(g_1 + 2g_2)qL_K}{1000v}$ Gramm-molekeln. Da die eingefüllte Menge der Lösung $1000v \text{ cm}^3$ beträgt, ist $q = 1000v$. Da ferner ein Mol Wasserstoffionen die Elektrizitätsmenge ε transportiert, so ist die von den Wasserstoffionen beförderte Elektrizitätsmenge $(g_1 + 2g_2)L_K\varepsilon$.

Sind die Wanderungsgeschwindigkeiten (in Centimetern) der ein- und zweiwertigen Anionen L_{1A} und L_{2A} , so ist analog die durch die einwertigen Anionen beförderte Elektrizitätsmenge $g_1L_{1A}\varepsilon$. Die durch die zweiwertigen Anionen beförderte Elektrizitätsmenge ist dagegen $2g_2L_{2A}\varepsilon$, da eine Gramm-Molekel zweiwertiger Ionen die Ladung 2ε hat.

Die Producte $L_K\varepsilon = l_K$, $L_{1A}\varepsilon = l_{1A}$ und $L_{2A}\varepsilon = l_{2A}$ sind nichts anderes als die gewöhnlich gebrauchten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, die so gewählt sind, dass ihre Summe das Äquivalentleitvermögen binärer Elektrolyte für sehr große Verdünnung gibt.¹ Für l_K und l_{1A} sieht man das sofort, wenn man die in diesem Abschnitte gegebene Betrachtung für binäre Elektrolyte aus einwertigen Ionen durchführt. Dasselbe gilt aber auch für l_{2A} ; denn im nächsten Abschnitt wird gezeigt werden, dass die Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeiten von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen völlig unabhängig sind.

Die Stromstärke unter den betrachteten Umständen und daher auch die moleculare Leitfähigkeit ist daher gegeben durch

$$\mu = (g_1 + 2g_2)l_K + g_1l_{1A} + 2g_2l_{2A}. \quad \dots 3)$$

Behufs weiterer Benützung dieser Formel ist zunächst eine Erörterung über die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Ionen erforderlich, welche in den beiden folgenden Abschnitten gegeben wird.

Der Begriff der Wanderungsgeschwindigkeit wird in dieser Abhandlung durchwegs im Sinne der Arrhenius'schen Theorie gebraucht; daher wird angenommen, dass die Wanderungs-

¹ Vergl. z. B. Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig, Teubner, 1898), S. 106.

geschwindigkeiten in verdünnten Lösungen von der Concentration unabhängig sind.

III. Die Beziehung zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten und den molecularen und äquivalenten Leitfähigkeiten.

Die Elektrochemie hat sich ganz überwiegend mit den binären Elektrolyten beschäftigt. Infolge dessen ist die Theorie der Leitfähigkeit bei Gegenwart mehrwertiger Ionen vernachlässigt geblieben und man findet bisweilen unzutreffende Ansichten hierüber. So ist von »äquivalenter« Wanderungsgeschwindigkeit der mehrwertigen Ionen gesprochen oder die Wanderungsgeschwindigkeit für $\frac{1}{2}Ba$ u. s. w. angegeben worden. In der That gibt es aber keinen Unterschied zwischen äquivalenter und molecularer Wanderungsgeschwindigkeit.

Es lässt sich leicht zeigen, dass die für die Wanderungsgeschwindigkeiten zu wählenden Werte ganz unabhängig davon sind, welche Wertigkeit man den betreffenden Ionen beilegt. Die Wanderungsgeschwindigkeiten werden berechnet aus den Hittorfschen Überführungszahlen (n) und aus dem Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung ($\lambda \infty$).

Die Hittorfschen Überführungszahlen sind reine Zahlen, welche das Verhältnis zwischen den durch die Stromleitung an die Elektroden gewanderten und den dort entladenen Ionen angeben. Diese Zahlen sind offenbar von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen unabhängig.

Ebenso ist die Äquivalentleitfähigkeit von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen unabhängig. Das Äquivalentgewicht ist ja jene Gewichtsmenge, welche durch den Elektrizitätsdurchgang 96.600 Coulomb zerlegt wird. Das Äquivalentleitvermögen ist aber das Leitvermögen einer Lösung, die ein Grammäquivalent enthält, zwischen Elektroden von 1 *cm* Abstand.

Die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten geschieht mittels der Gleichungen $\lambda \infty = l_K + l_A$ und $\frac{n}{1-n} = \frac{l_K}{l_A}$.

Diese Gleichungen gelten ebenfalls unterschiedslos für alle Elektrolyten, gleichgiltig, ob die Ionen einwertig oder mehrwertig

sind, wie im folgenden gezeigt wird. Daher gehen in die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten Annahmen über die Wertigkeit der Ionen überhaupt nicht ein, und es sind daher ihre Zahlenwerte von Annahmen über die Wertigkeit völlig unabhängig.

Dass die Gleichung $\frac{n}{1-n} = \frac{l_K}{l_A}$ unabhängig von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen gilt, erhellt aus folgendem. Man denke sich durch die Lösung eines Elektrolyten mit der Überführungszahl n 96.600 Coulombs in der Zeiteinheit zwischen unangreifbaren Elektroden hindurch bewegt. Der Apparat soll dieselbe Anordnung haben wie im vorigen Abschnitt (parallele Elektroden; der Elektrolyt hat überall den gleichen Querschnitt). Dann werden an den Elektroden je ein Grammäquivalent Ionen entladen. Ferner wandern n Grammäquivalente Kationen zur Kathode und $(1-n)$ Grammäquivalente Anionen zur Anode. In dem mittleren Theile des Elektrolyten, in dem keine Concentrationsänderung eintritt, werden durch den Querschnitt ebenfalls $\varepsilon = 96.600$ Coulomb bewegt. Von dieser Elektrizitätsmenge werden $n\varepsilon$ durch die Kationen, $(1-n)\varepsilon$ durch die Anionen transportiert. Die durch den Querschnitt gehenden Elektrizitätsmengen lassen sich aber auch in folgender Weise ausdrücken. Hat der Querschnitt die Fläche $q \text{ cm}^2$ und ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $L_K \text{ cm}$, so treten durch den Querschnitt in der Zeiteinheit jene Kationen hindurch, welche im Volum qL_K enthalten waren. Ist die Concentration der Kationen in Gramm-Molekeln c_1 und ihre Wertigkeit n_1 , so ist der durch die Kationen bewirkte Elektrizitätstransport $qL_Kc_1n_1\varepsilon$. Das Product $c_1n_1 = c$ ist aber nichts anderes als die Concentration der Kationen in Grammäquivalenten und ist daher von Annahmen über ihre Wertigkeit unabhängig. Ersetzt man ferner $L_K\varepsilon$ durch l_K , so erhält man für den Elektrizitätstransport durch die Kationen die Gleichung

$$ql_Kc = n\varepsilon.$$

Es sei ferner die moleculare Concentration der Anionen c_2 und ihre Wertigkeit n_2 . Dann ist $c_2n_2 = c_1n_1 = c$, da im Inneren der Lösung keine freie Elektrizität auftritt. Daher erhält man für die Anionen

$$ql_Ac = (1-n)\varepsilon.$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$\frac{n}{1-n} = \frac{l_K}{l_A},$$

unabhängig von irgendeiner Annahme über die Wertigkeit der Ionen.

Dass auch die Beziehung $\lambda_\infty = l_K + l_A$ von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen unabhängig ist, ergibt sich aus folgender Ableitung des Zusammenhanges zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten und der **äquivalenten Leitfähigkeit**.

Es sei ein Elektrolyt von der Formel $S_m B_n$ gelöst, wo S ein n -wertiges Anion, B ein m -wertiges Kation bedeutet. Es soll vorausgesetzt werden, dass nur Ionen S und B , aber nicht Ionen von der Formel $S_x B_y$ gebildet werden. Für unendliche Verdünnung ist diese Annahme einwandfrei und das genügt für den zu führenden Beweis. Für größere Concentrationen kann sie unrichtig sein. Der Dissociationsgrad sei α , die auf das Moleculargewicht bezogene Verdünnung v Liter. Betrachtet man wieder ein Gefäß mit Elektroden vom Abstände 1 cm und der Potentialdifferenz Eins, so ist die äquivalente Leitfähigkeit identisch mit der in der Zeiteinheit durch den Querschnitt hindurchgehenden Elektrizitätsmenge, wenn in das Gefäß so viel Lösung eingefüllt wird, dass sich zwischen den Elektroden ein Grammäquivalent befindet. Diese Flüssigkeitsmenge hat das Volum $\frac{1000v}{mn} \text{ cm}^3$, der Querschnitt ist $\frac{1000v}{mn} \text{ cm}^2$. 1 cm^3 der Lösung enthält $\frac{\alpha n}{1000v}$ Gramm-Molekel Kationen und $\frac{\alpha m}{1000v}$ Gramm-Molekeln Anionen. Sind die Wanderungsgeschwindigkeiten in Centimetern L_K und L_A , so treten in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt $\frac{\alpha n L_K}{mn}$ Mole Kationen und $\frac{\alpha m L_A}{mn}$ Mole Anionen. Jedes Mol Kationen befördert die Elektrizitätsmenge $m\varepsilon$, jedes Mol Anionen die Elektrizitätsmenge $n\varepsilon$. Daher ist die äquivalente Leitfähigkeit

$$\lambda = \frac{\alpha n L_K}{mn} \cdot m\varepsilon + \frac{\alpha m L_A}{mn} \cdot n\varepsilon = \alpha(l_K + l_A).$$

Für $\alpha = 1$ geht der Ausdruck über in

$$\lambda_{\infty} = l_K + l_A.$$

Da m und n herausfallen, ist die Gleichung von Annahmen über die Wertigkeit unabhängig.

Für die **moleculare Leitfähigkeit** ist die Betrachtung in derselben Weise anzustellen. Nur ist das einzufüllende Volum und der Querschnitt nicht mehr $\frac{1000v}{mn}$, sondern $1000v$. Daher wird die moleculare Leitfähigkeit

$$\mu = \alpha mn(l_K + l_A) = mn\lambda.$$

Es sei nochmals hervorgehoben, dass diese Formeln für λ und μ , soweit sie l_K und l_A enthalten, nur für unendliche Verdünnung ($\alpha = 1$) nothwendig richtig sein müssen; bei größeren Concentrationen kann die Bildung von Ionen S_xB_y Abweichungen hervorrufen. Die Formel $\mu = mn\lambda$ unterliegt dieser Einschränkung nicht.

IV. Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Ionen.

Da die Formel $\lambda_{\infty} = l_K + l_A$ für mehrwertige Ionen geradeso gut gilt wie für einwertige, kann man auch die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Ionen in genau derselben Weise ermitteln wie die der einwertigen Ionen. Man bestimmt die äquivalenten Leitfähigkeiten eines stark dissociierten Salzes des betreffenden Ions (Natriumsalze der Säuren, Chlorhydrate der Basen) für verschiedene Verdünnungen, extrapoliert für unendliche Verdünnung und zieht von der äquivalenten Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung die bekannte Wanderungsgeschwindigkeit des einwertigen Ions ab. Auf diesem Wege hat Bredig¹ die Wanderungsgeschwindigkeiten einer größeren Anzahl mehrwertiger Ionen für 25° C. berechnet.

Für zweibasische organische Säuren, welche eine größere Zahl von Atomen in der Molekel enthalten, wird die Wanderungsgeschwindigkeit der zweiwertigen Ionen von der Natur der Atome und von der Constitution der Molekeln ziemlich

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 13, 235 (1894).

unabhängig, ähnlich wie es von Ostwald für die Wanderungsgeschwindigkeiten einwertiger Ionen angegeben worden ist. Aus den Zahlen von Bredig kann man folgende Tabelle zusammenstellen, die sich auf 25° C. und, mit Ausnahme der letzten Reihe, auf Siemenseinheiten bezieht.

Zahl der Atome im zwei- wertigen Ion	Zahl der Beob- achtungen	Wanderungsgeschwindigkeit				
		Mittel- wert	Größter Wert	Kleinster Wert	Ausgeglichener Wert	
					S. E.	Ohm
10	2	58·8	58·9	58·6	59	63
12	3	55·8	56·9	54·2	57	61
13	6	56·0	57·6	55·0	56	60
14	1	57·9	—	—	54	58
15	4	52·7	53·5	52·2	53	56
16	1	51·9	—	—	52	55
18	2	50·3	51	49·6	50	53
21	1	48·0	—	—	48	51
24	1	46·0	—	—	46	49
25	1	45·2	—	—	45	48
30	1	42·8	—	—	43	46
36	2	39·6	39·8	39·4	40	43

Die ausgeglichenen Werte sind durch graphische Darstellung geschätzt; die Umrechnung auf Ohm geschah mit dem Factor 1·066.¹

Die ausgeglichenen Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten können benützt werden, um die Wanderungsgeschwindigkeiten zweiwertiger Ionen aus ihrer Atomzahl zu schätzen. Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die angegebenen Atomzahlen sich auf das Ion beziehen; die Atomzahl der dazu gehörigen Säure ist um zwei größer.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der zweiwertigen Ionen stehen zu denen der einwertigen Ionen in einer bemerkenswerten Beziehung. Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der zwei- und einwertigen Ionen von gleicher Atomzahl hat einen annähernd con-

¹ Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst, Wied. Ann., 64, 453 (1898).

stanten Wert. Das Gleiche gilt auch für das Verhältnis zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten zweiwertiger Ionen und jener einwertigen Ionen, welche um ein Atom mehr in der Molekel enthalten. Im letzteren Falle entsprechen die verglichenen Ionen einer und derselben Säure; ist die Atomzahl der Säure $n+2$, so ist die des einwertigen Ions $n+1$, die des zweiwertigen Ions n .

Diese Beziehung geht aus der folgenden Tabelle hervor, die auf Grund der Zusammenstellung von Bredig über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen einbasischer Säuren ausgearbeitet ist. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der einwertigen Ionen zweibasischer Säuren sind nach Bredig merklich höher. Da sie aber unzuverlässiger sind, habe ich sie nicht berücksichtigt. Die Wanderungsgeschwindigkeiten beziehen sich auf Siemenseinheiten und 25° C. Als Verhältnis I ist das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten zwei- und einwertiger Ionen von gleicher Atomzahl, als Verhältnis II das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der zweiwertigen Ionen von der Atomzahl $n-1$ und der einwertigen Ionen von der Atomzahl n bezeichnet. Für die Rechnung der Verhältnisse wurden die gefundenen (nicht die ausgeglichenen) Mittelwerte benützt.

Zahl der Atome im einwertigen Ion	Zahl der Beobachtungen	Wanderungsgeschwindigkeit				Verhältnis	
		Mittelwert	Größter Wert	Kleinster Wert	Ausgeglicherter Wert	I	II
10	2	32·6	34·3	30·8	33	1·80	—
11	8	31·8	33·5	28·4	32	—	1·85
13	3	31·2	31·9	30·7	31	1·79	1·79
14	5	30·3	31·2	29·4	30	1·91	1·85
15	1	32·2	—	—	30	1·64	1·80
16	6	29·3	30·1	27·5	29	1·77	1·80
17	5	29·6	30·0	28·8	29	—	1·75
18	7	28·2	31·5	26·6	28	1·78	—
19	1	27·4	—	—	28	—	1·84
20	1	27·1	—	—	27	—	—
22	1	24·6	—	—	25	—	1·95
28	1	24·3	—	—	24	—	—
37	1	23·9	—	—	23	—	1·66
40	2	22·9	23·0	22·8	23	—	—

Der Mittelwert des Verhältnisses I ist 1·78, der des Verhältnisses II 1·81. Die Wanderungsgeschwindigkeit eines zweiwertigen Ions ist also etwas weniger als doppelt so groß als die des einwertigen Ions von gleicher Atomzahl oder auch als die des zur gleichen Säure gehörigen einwertigen Ions.

Auch bei anorganischen Säuren findet sich angenähert dasselbe Verhältnis. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions \overline{HPO}_4 ist 55·0, des Ions $\overline{H_2PO}_4$ 33·5 (Verhältnis 1·64). Ferner hat man \overline{HAsO}_4 54·6, $\overline{H_2AsO}_4$ 31·7 (Verhältnis 1·72).

Diese Erscheinung lässt sich in folgender Weise deuten:

Die Wanderung der Ionen in einem elektrischen Felde kann als eine unter großem Reibungswiderstand stattfindende Bewegung betrachtet werden. Die Geschwindigkeit einer solchen Bewegung ist proportional der Kraft und verkehrt proportional dem Widerstand.¹ Bei gegebenem Potentialgefälle hängt die Wanderungsgeschwindigkeit einwertiger Ionen nur vom Widerstande ab. Da einwertige Ionen von gleicher Atomzahl annähernd gleiche Wanderungsgeschwindigkeit haben, erfahren sie annähernd gleichen Widerstand; der Widerstand ist von der Zahl der Atome, dagegen nur in geringem Maße von ihrer Natur und Anordnung abhängig.

Man kann nun die Annahme machen, dass der Widerstand, den die Bewegung der Ionen erfährt, von ihrer Ladung unabhängig ist. Dann werden ein- und mehrwertige Ionen von gleicher Atomzahl denselben Widerstand erfahren. Die treibende Kraft ist aber bei gleichem elektrischen Felde proportional der elektrischen Ladung der Ionen. Daher erfahren zweiwertige Ionen einen doppelt so großen Antrieb als einwertige Ionen und allgemein n -wertige einen n -mal so großen Antrieb als einwertige. Daraus folgt dann, dass die Wanderungsgeschwindigkeit n -wertiger Ionen n -mal so groß ist als die Wanderungsgeschwindigkeit einwertiger Ionen von gleicher Atomzahl.

Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit n -wertiger Ionen zur Wanderungsgeschwindigkeit einwertiger Ionen, welche zur selben Säure gehören, muss noch etwas größer sein. Denn

¹ Nernst, Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 14 (Stuttgart, Enke).

die Wanderungsgeschwindigkeit des aus dem n -wertigen Ion durch Wasserstoffaufnahme entstehenden einwertigen Ions ist infolge der Vermehrung der Atomzahl kleiner als die Wanderungsgeschwindigkeit jenes einwertigen Ions, welches die gleiche Atomzahl hat wie das n -wertige. Dementsprechend ist auch das Verhältnis I kleiner gefunden worden als das Verhältnis II.

Die Beobachtungen an zweiwertigen Ionen entsprechen dieser theoretischen Betrachtung nicht ganz, da das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen von gleicher Atomzahl etwas kleiner ist als zwei. Es ist daher die Annahme ungenau, dass die elektrische Ladung auf den Widerstand keinen Einfluss hat. Vielmehr wird der Widerstand mit steigender Ladung größer. Man kann sich vorstellen, dass infolge der Abstoßung gleichnamiger Ladungen das Volum des Ions und hiedurch auch der Reibungswiderstand bei gleicher Atomzahl umso größer wird, je mehr Ladungen aufgenommen werden. In roher Annäherung kann man immerhin annehmen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit zweiwertiger Ionen doppelt so groß ist als die der zugehörigen einwertigen Ionen.

Inwieweit sich mehrwertige Ionen der gegebenen Betrachtung anschließen, lehrt folgende aus den Zahlen von Bredig zusammengestellte Tabelle:

Atomzahl des Ions	Wanderungsgeschwindigkeit (S. E.) des Anions von der Wertigkeit					
	1	2	3	4	5	6
15	32·2	52·7	72·0	—	—	—
17	29·6	51 ¹	70·0	82·6	—	—
18	28·2	50·3	68·0	—	—	—
19	27·4	50 ¹	—	80·5	—	—
20	27·1	49 ¹	72·6	—	—	—
21	26 ¹	48·0	—	—	89·2	—
24	25 ¹	46·0	—	—	—	(88)

Diese Zahlen entsprechen wieder der theoretischen Betrachtung insoferne, als bei gleicher Atomzahl die Wanderungs-

¹ Geschätzt.

geschwindigkeit mit der Wertigkeit des Ions ansteigt. Aber das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten ist kleiner als das der Ladungen. Man findet im Mittel für das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten zwischen drei- und zweiwertigen Ionen 1·39 statt 1·5, für vier- und zweiwertige 1·61 statt 2, für fünf- und zweiwertige 1·86 statt 2·5 (für sechs- und zweiwertige 1·91 statt 3). Vergleicht man die Wanderungsgeschwindigkeiten der mehrwertigen Ionen mit denen der einwertigen Ionen von gleicher Atomzahl, so findet man die Verhältnisse 1·78, 2·42, 2·86, 3·43 (3·52) statt 2, 3, 4, 5 (6). Die Abweichung von der Proportionalität zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Wertigkeit ist umso größer, je größer die Wertigkeit des Ions ist. Das steht in gutem Einklang mit der Vermuthung, dass bei Vermehrung der Ladungen das Volum der Ionen wächst.

Noch stärker verwischt als bei den Ionen organischer Säuren ist der Einfluss der Wertigkeit bei den Wanderungsgeschwindigkeiten der Eisencyanionen. Das dreiwertige Ferricyan hat die Wanderungsgeschwindigkeit 89·6, das vierwertige Ferrocyan 90·3.

Es besteht also ein Einfluss der Ladung auf den Reibungswiderstand, der die unter der Annahme der Unabhängigkeit des Widerstandes von der Ladung abgeleitete Beziehung zwar nicht völlig verdeckt, aber doch erheblich abändert. Immerhin wird man die hier gegebenen Darlegungen zur Schätzung der Wanderungsgeschwindigkeit mehrwertiger Ionen von großer Atomzahl benützen können.

V. Berechnung der Constanten der zweiten Dissociationsstufe für symmetrische zweibasische Säuren.

Die Berechnung der Constanten der zweiten Dissociationsstufe ist möglich unter Benützung der Gleichgewichtsbedingungen für die beiden Dissociationsstufen [Gleichung 1) und 2)], ferner der Gleichung für die moleculare Leitfähigkeit symmetrischer zweibasischer Säuren [3)]. Letzterer Gleichung gibt man zweckmäßig die Form

$$\mu = g_1 \mu_{\infty} + 2g_2 (l_K + l_{2A}), \quad \dots 4)$$

wo $\mu_\infty = l_K + l_{1A}$ die nach den Regeln für einbasische Säuren berechnete Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist.

Diese drei Gleichungen reichen zur Berechnung von s aus, wenn alle darin vorkommenden Größen mit Ausnahme von g_1 , g_2 und s bekannt sind. Es müssen also folgende Zahlenwerte bekannt sein:

1. Die experimentell bestimmte Verdünnung der Lösung (v).
2. Die experimentell bestimmte moleculare Leitfähigkeit (μ).
3. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions (l_K). Sie beträgt nach Bredig bei 25° , auf Siemenseinheiten bezogen, 325. Bei Benützung des Ohm als Widerstandseinheit ist sie daher mit 346 anzusetzen.
4. Die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, welche der Säure zukommen würde, wenn sie einbasisch wäre (μ_∞). Diese Zahl kann für 25° C. nach den Angaben von Ostwald aus der Atomzahl geschätzt werden.
5. Die Wanderungsgeschwindigkeit der zweiwertigen Ionen (l_{2A}). Diese kann für 25° C. auf Grund der im vorigen Abschnitte gegebenen Tabelle aus der Atomzahl geschätzt werden.
6. Die Constante der ersten Dissociationsstufe (k). Diese Constante ergibt sich aus den Leitfähigkeitsmessungen bei jenen Verdünnungen, bei denen die zweite Dissociationsstufe noch nicht merkbar ist. Bei jenen Säuren, wo die zweibasische Dissociation schon in den größten der Messung zugänglichen Concentrationen merklich ist, kann man vielleicht bisweilen die Constante der ersten Dissociationsstufe nach den Gesetzmäßigkeiten schätzen, welche die Abhängigkeit der Affinitätsconstanten von der Zusammensetzung der Säure angeben.¹

Die Rechnung der Constanten der zweiten Dissociationsstufe ist natürlich nur möglich, wenn die zweite Dissociationsstufe innerhalb des für Leitfähigkeitsmessungen brauchbaren Verdünnungsbereiches bereits erheblich hervortritt.

¹ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 170, 241, 369 (1889); Wegscheider, Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren. Monatshefte für Chemie, 23 303, (1902).

Aus den Gleichungen 1) und 4) ergibt sich:

$$g_2 = \frac{1}{8(l_K + l_{2A})(l_K + l_{2A} - \mu\infty)} \{ [2(l_K + l_{2A}) - \mu\infty] (2\mu + kv\mu\infty) - \sqrt{[2(l_K + l_{2A}) - \mu\infty]^2 (2\mu + kv\mu\infty)^2 - 16(l_K + l_{2A})(l_K + l_{2A} - \mu\infty)[\mu^2 - kv\mu\infty(\mu\infty - \mu)]} \} \dots 5)$$

Für die weitere Besprechung dieser Gleichung soll gesetzt werden:

$$\begin{aligned} A &= 8(l_K + l_{2A})(l_K + l_{2A} - \mu\infty), \\ B &= [2(l_K + l_{2A}) - \mu\infty](2\mu + kv\mu\infty), \\ C &= \mu^2 - kv\mu\infty(\mu\infty - \mu). \end{aligned}$$

Dann ist $g_2 = \frac{1}{A}(B - \sqrt{B^2 - 2AC})$. Diese Gleichung ist für Zahlenrechnungen sehr un bequem, da $2AC$ gegen B^2 klein ist. Man überzeugt sich leicht, dass der eine Factor von B^2 , nämlich $[2l_K + l_{2A} - \mu\infty]^2$ von der gleichen Größenordnung ist wie $2A$, da $l_{2A} - l_{1A}$ rund 20 ist; vernachlässigt man l_{1A} und l_{2A} neben l_K , so erhält man einerseits l_K^2 andererseits $16l_K(l_{2A} - l_{1A}) \cdot (2\mu + kv\mu\infty)^2$ ist aber unter allen Umständen viel größer als C ; im äußersten Falle ist μ ungefähr gleich $2\mu\infty$, wodurch $(2\mu + kv\mu\infty)^2$ in $\mu^2\infty(4 + kv)^2$ dagegen C in $\mu^2\infty(1 + kv)$ übergeht. Der Fall, dass μ sehr klein ist, kommt praktisch nicht in Betracht. Daher wird g_2 als Differenz zweier großer und nahezu gleicher Zahlen gefunden. Die Rechnung muss demgemäß mit vielen Stellen geführt werden; fünfstellige Logarithmen sind unbedingt erforderlich, in manchen Fällen kaum ausreichend.

Daher ist es zweckmäßig, die Gleichung 5) trigonometrisch umzuformen. Bringt man sie auf die Form

$$g_2 = \frac{B}{A} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2AC}{B^2}} \right)$$

und setzt $\frac{2AC}{B^2} = \sin^2 \alpha$, so erhält man

$$g_2 = \frac{2B}{A} \sin^2 \frac{\alpha}{2}. \quad \dots 6)$$

Diese Gleichung ist für genaue Rechnungen zu benützen. In fast allen Fällen reicht aber eine bequeme Näherungsformel aus, die man gewinnt, wenn man die Wurzel nach der Binomialreihe entwickelt. Bekanntlich ist

$$\sqrt{1-\delta} = 1 - \frac{\delta}{2} - \frac{\delta^2}{8} + \dots$$

Da $\frac{2AC}{B^2}$ klein ist, kann man mit $\frac{\delta}{2}$ abbrechen. Man erhält so

$$g_2 = \frac{C}{B} = \frac{\mu^2 - k\nu\mu\infty(\mu\infty - \mu)}{[2(l_K + l_{2A}) - \mu\infty](2\mu + k\nu\mu\infty)}. \quad \dots 7)$$

Bei Berücksichtigung von $\frac{\delta^2}{8}$ käme als zweites Glied $+\frac{C^2A}{2B^3}$ hinzu. Da man C und B immer ausrechnen muss, ist es wohl am zweckmäßigsten, unter allen Umständen zuerst nach Gleichung 7) zu rechnen. Hat man Zweifel, ob die Annäherung genügend ist, so mag man dann den Wert von $\frac{C^2A}{2B^3}$ roh ermitteln und dann im Bedarfsfalle nach Gleichung 6) rechnen.

Hat man g_2 nach Formel 5), 6) oder 7) errechnet, so findet man zunächst g_1 aus der Formel

$$g_1 = \frac{\mu - 2g_2(l_K + l_{2A})}{\mu\infty}, \quad \dots 8)$$

die sich aus der Gleichung 4) ergibt.

Endlich lässt sich s aus der Gleichung 2) berechnen, indem man die Werte von g_1 und g_2 einführt.

Die in dieser Weise errechneten Werte werden durch die Fehler von μ und ebenso durch die Unsicherheit der in die Rechnung eintretenden Constanten stark beeinflusst. Aber eine annähernde Berechnung der s ist immerhin möglich, wenn die zweibasische Dissociation einigermaßen beträchtlich ist.

Handelt es sich bloß um die Bestimmung der Größenordnung, aber nicht um genaue Zahlenwerte von s , so kann man die Rechnung sehr vereinfachen, wenn man statt der Gleichung 4) eine andere, nur näherungsweise gültige zugrunde legt. Mit Rücksicht darauf, dass l_K viel größer ist als l_A und l_{2A} , kann man näherungsweise auch $l_K + l_{2A} = \mu_\infty$ setzen.

Dann wird $\mu = (g_1 + 2g_2)\mu_\infty$ oder $g_1 + 2g_2 = \frac{\mu}{\mu_\infty} = \alpha$, wo α nichts anderes ist als der Dissociationsgrad der Säure, berechnet unter der Voraussetzung, dass sie einbasisch sei. Dieses α kann größer als Eins sein, da es ja nicht der wirkliche Dissociationsgrad, sondern ein unter falschen Voraussetzungen berechneter ist. Der Sinn dieser Gleichung ist der, dass die moleculare Leitfähigkeit einer Säure in erster Annäherung proportional der aus einer Gramm-Molekel abgespaltenen Menge von Wasserstoffionen ist.

Eliminiert man g_1 und g_2 aus den Gleichungen 1) und 2) unter Zuziehung der Gleichung $g_1 + 2g_2 = \alpha$, so erhält man

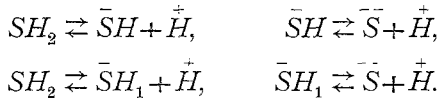
$$s = \frac{\alpha[\alpha^2 - kv(1 - \alpha)]}{kv^2(2 - \alpha)} \quad \dots 9)$$

VI. Stufenweise Dissociation unsymmetrischer zweibasischer Säuren.

Auch für unsymmetrische zweibasische Säuren liegen Bestimmungen der Wasserstoffdissociation aus sauren Salzen vor. Diese Bestimmungen wurden von Noyes und von Smith nach den von Noyes gegebenen Formeln zur Berechnung der Constante der zweiten Dissociationsstufe verwertet. Hierbei wurde übersehen, dass die Formeln von Noyes nur für symmetrische zweibasische Säuren abgeleitet wurden. Indes

haben die erhaltenen Werte doch eine einfache Bedeutung, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

Bei unsymmetrischen zweibasischen Säuren ist die Existenz zweier isomerer einwertiger Ionen zu berücksichtigen. Bezeichnet man diese mit $\bar{S}H$ und $\bar{S}H_1$, so hat man die Gleichgewichte



Bezeichnet man die Constanten der beiden ersten Dissociationsstufen mit k' und k'' , die der beiden zweiten Dissociationsstufen mit s' und s'' , wo die Constanten mit zwei Strichen sich auf die einwertigen Ionen mit dem Index Eins beziehen, so hat man die Gleichgewichtsbedingungen

$$\left. \begin{aligned} k' &= \frac{g_1'(g_1' + g_1'' + 2g_2)}{(1 - g_1' - g_1'' - g_2)v} \\ k'' &= \frac{g_1''(g_1' + g_1'' + 2g_2)}{(1 - g_1' - g_1'' - g_2)v} \end{aligned} \right\} \dots 10)$$

$$\left. \begin{aligned} s' &= \frac{g_2(g_1' + g_1'' + 2g_2)}{g_1'v} \\ s'' &= \frac{g_2(g_1' + g_1'' + 2g_2)}{g_1''v} \end{aligned} \right\} \dots 11)$$

g_1' und g_1'' sind die aus einer Gramm-Molekel der Säure entstehenden Mengen der beiden einwertigen Ionen, g_2 die Menge des zweiwertigen Ions.

Die vier Gleichgewichtsconstanten sind nicht voneinander unabhängig. Man hat die Beziehung

$$k's' = k''s'' \dots 12)$$

oder

$$\frac{k'}{k''} = \frac{s''}{s'} = \frac{g_1'}{g_1''} \dots 13)$$

Hiebei ist zu beachten, dass sich bei einer Säure $H-A-B-H$ k' und s'' auf die Dissociationen an derselben sauren Gruppe beziehen. Es sei k' die Constante für die Bildung

der Ionen $\bar{A}-BH$, also für die erste Dissociationsstufe an A . Dann ist s' die Constante für die Dissociation dieser selben Ionen unter Bildung von $\bar{A}-\bar{B}$, also für die zweite Dissociationsstufe an B . Daher bezieht sich s'' auf die zweite Dissociationsstufe an A . Die Gleichung 13) sagt also, dass in einer zweibasischen Säure jene saure Gruppe, welche für die erste Dissociationsstufe die größere Constante hat, auch für die zweite Dissociationsstufe die größere Constante besitzt.

Setzt man $g'_1 + g''_1 = g_1$, wo g_1 die Gesamtmenge der einwertigen Anionen bedeutet, so erhält man durch Addition der Gleichungen 10)

$$k = k' + k'' = \frac{g_1(g_1 + 2g_2)}{(1 - g_1 - g_2)v} \quad \dots 14)$$

Während k' und k'' die Constanten der einzelnen sauren Gruppen für die erste Dissociationsstufe bedeuten, ist k die Gesamtconstante der Säure für die erste Dissociationsstufe. Dass letztere Constante gleich der Summe der Dissociationsconstanten der beiden sauren Gruppen ist, habe ich bereits früher,¹ allerdings unter Vernachlässigung der zweiten Dissociationsstufe, abgeleitet.

Erhebt man die Gleichungen 11) zur Potenz -1 und addiert sie dann, so erhält man

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{s'} + \frac{1}{s''} = \frac{g_1 v}{g_2(g_1 + 2g_2)} \quad \dots 15)$$

oder

$$s = \frac{s' s''}{s' + s''} = \frac{g_2(g_1 + 2g_2)}{g_1 v} \quad \dots 16)$$

Die Formel 16) lehrt, dass das durch die Gleichung 15) definierte s jene Constante der zweiten Dissociationsstufe ist, die man erhält, wenn man bei einer unsymmetrischen zweibasischen Säure nach der für symmetrische Säuren giltigen Formel rechnet. Dieses s reicht in Verbindung mit k zur Beschreibung der elektrolytischen Dissociation einer zweibasischen Säure aus, solange es nur auf die Gesamtmenge

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

der einwertigen Ionen und nicht auf die Mengen der einzelnen isomeren Ionen ankommt. Man kann daher s auch bei unsymmetrischen Säuren als die Constante der zweiten Dissociationsstufe schlechtweg bezeichnen.

s steht zu den Constanten der einzelnen sauren Gruppen in einer verwickelteren Beziehung als k . Der reciproke Wert der Constante der zweiten Dissociationsstufe ist gleich der Summe der reciproken Werte der den einzelnen sauren Gruppen zukommenden Constanten für die zweite Dissociationsstufe.

Dieses s (bei Noyes mit c bezeichnet) wurde von Noyes und von Smith bei unsymmetrischen zweibasischen Säuren ausgerechnet. Man sieht das leicht, wenn man die von Noyes gegebene Ableitung¹ für unsymmetrische Säuren durchführt.

Wenn man die Gesamtconcentration der einwertigen Ionen wie bei Noyes mit HA bezeichnet ($HA = \frac{g_1' + g_1''}{v}$), so gelten die Gleichungen 2), 3) und 4) von Noyes auch für unsymmetrische Säuren. Statt der Gleichung 1) von Noyes ist die im vorstehenden gegebene Gleichung 15) zu benützen, welche in der Schreibweise von Noyes lautet $\frac{1}{s'} + \frac{1}{s''} = \frac{HA}{H \times A}$. Setzt man nun $\frac{1}{c} = \frac{1}{s'} + \frac{1}{s''}$, so folgt $c \cdot HA = H \times A$, also eine Gleichung von der Form der Gleichung 1) von Noyes, in welcher c mit dem s meiner Gleichung 15) identisch ist. Man hat also auch für unsymmetrische Säuren dieselben vier Gleichungen wie bei Noyes und kann aus ihnen wieder die Formeln 7) und 9) von Noyes ableiten.

Aus den Beobachtungen über die Leitfähigkeit freier unsymmetrischer zweibasischer Säuren kann man s in folgender Weise berechnen.

Einen Ausdruck für die moleculare Leitfähigkeit unsymmetrischer zweibasischer Säuren kann man in ähnlicher Weise gewinnen, wie es im Abschnitt II für symmetrische zweibasische Säuren geschehen ist. Man erhält

$$\mu = (g_1' + g_1'' + 2g_2)l_K + g_1'l_{1A} + g_1''l_{1A}'' + 2g_2l_{2A}.$$

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 11, 496 (1893).

U_A und U''_A bedeuten die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden isomeren einwertigen Ionen. Da isomere Säureionen sehr annähernd gleich schnell wandern, kann man setzen $U_A = U''_A = l_{1A}$. Führt man außerdem $g'_1 + g''_1 = g_1$ ein, so erhält man

$$\mu = (g_1 + 2g_2)l_K + g_1 l_{1A} + 2g_2 l_{2A}. \quad \dots 17)$$

Die Gleichungen 14), 16) und 17) haben dieselbe Form wie die Gleichungen 1), 2) und 3). Man kann daher auch bei unsymmetrischen Säuren g_2 nach den Formeln 5), 6) oder 7), g_1 nach Formel 8) und s aus Formel 16) oder 9) berechnen.

Zur Ermittlung von s' und s'' verhilft folgende Überlegung:

Setzt man $\frac{k'}{k''} = b$, so folgt aus den Gleichungen 13) und 15)

$$\left. \begin{aligned} s' &= \frac{1+b}{b} s \\ s'' &= (1+b)s \end{aligned} \right\} \quad \dots 18)$$

Der Wert von b lässt sich in vielen Fällen schätzen. Wie ich gezeigt habe,¹ steht in der Regel die Summe der Affinitätsconstanten der beiden, zur unsymmetrischen Säure gehörigen isomeren Estersäuren zur Affinitätsconstante der Säure in einem von der Natur der Säure annähernd unabhängigen Verhältnis. Diese Erscheinung bildet eine Bestätigung der Annahme, aus der sie theoretisch abgeleitet wurde, nämlich der Annahme, dass die negativierende Wirkung von alkyliertem Carboxyl als Substituent zur negativierenden Wirkung des freien Carboxyls in einem von der Natur der Säure annähernd unabhängigen Verhältnisse steht. Aus dieser Annahme folgte aber auch, dass die Affinitätsconstanten der beiden sauren Gruppen der zweibasischen Säure in demselben Verhältnisse zueinander stehen wie die Affinitätsconstanten der Estersäuren.²

Man kann also annähernd auch setzen $b = \frac{K_\alpha}{K_\beta}$, wo K_α und K_β die Affinitätsconstanten der beiden isomeren Estersäuren sind.

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 153 (1895); siehe auch die Abhandlung: »Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren«, Monatshefte für Chemie, 23, 346 (1902).

² Monatshefte für Chemie, 16, 155 (1895).

Ein zweiter Weg zur Schätzung von b ist der folgende: Wie ich gezeigt habe,¹ lässt sich in vielen Fällen die Affinitätsconstante einer zweibasischen Säure als Summe der Affinitätsconstanten der beiden sauren Gruppen berechnen, und zwar unter Benützung des Satzes von Ostwald, dass der Einfluss der Substituenten auf die Affinitätsconstanten durch Factoren ausgedrückt werden kann. Diese Rechenweise führt direct zu den Affinitätsconstanten der einzelnen sauren Gruppen und daher auch zum Verhältnisse $b = \frac{k'}{k''}$.

Für die Anwendung der Formeln 18) ist es gleichgiltig, ob s aus der Leitfähigkeit der freien Säure oder aus der Wasserstoffionenconcentration in Lösungen der sauren Salze abgeleitet wurde.

Für symmetrische Säuren ist $b=1$. In diesem Falle gehen die Gleichungen 18) über in

$$s' = s'' = 2s. \quad \dots 19)$$

Diese Formel ist bei der Erörterung des Einflusses der Constitution auf die Constanten der zweiten Dissociationsstufe zu berücksichtigen.

Wenn b viel größer ist als Eins, oder mit anderen Worten, wenn die beiden sauren Gruppen sehr verschieden stark sind, so wird s' nahezu gleich s , während s'' sehr viel größer ist. Nichtsdestoweniger wird die Größe der zweibasischen Dissociation durch s bestimmt. Diese Erscheinung klärt sich durch die Bemerkung auf, dass in diesem Falle die Concentration jener einwertigen Ionen, deren weitere Dissociation durch s'' bestimmt wird, klein ist gegenüber der Concentration jener Ionen, auf die sich s' bezieht.

VII. Berechnung der Ionenconcentrationen aus den Dissociationsconstanten bei zweibasischen Säuren.

Sind die Constanten beider Dissociationsstufen bekannt, so kann man die Ionenconcentrationen für beliebige Verdünnungen

¹ »Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren«, Monatshefte für Chemie, 23, 303 (1902).

berechnen. Die ziemlich umständliche Berechnung von g_1 und g_2 ist für symmetrische und unsymmetrische Säuren in gleicher Weise durchzuführen. Hat man g_1 berechnet, so kann man bei unsymmetrischen Säuren g_1' und g_2'' ohne Schwierigkeit nach Gleichung 13) erhalten, wenn das Verhältnis $\frac{k'}{k''}$ bekannt ist.

Man kann in folgender Weise verfahren: Die Gleichung 1), beziehungsweise 14) liefert

$$g_2 = \frac{kv - kv g_1 - g_1^2}{kv + 2g_1} \quad \dots 20)$$

Führt man diesen Wert von g_2 in die Gleichung 2), beziehungsweise 16) ein, so erhält man nach gehörigem Ordnen die Gleichung dritten Grades:

$$g_1^3 + \left(kv - \frac{2k}{k-4s} \right) g_1^2 - \frac{k^2 v (3+sv)}{k-4s} g_1 + \frac{2k^2 v}{k-4s} = 0. \quad \dots 21)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man die Werte von g_1 bei verschiedenen Verdünnungen berechnen. Die Newton'sche Näherungsrechnung führt rasch zu genügend genauen Werten zumal es nicht schwierig ist, g_1 annähernd zu schätzen. Sind auf diese Weise die Werte von g_1 ermittelt, so kann man nach Formel 20) die g_2 ausrechnen, bei unsymmetrischen Säuren nach Formel 13) auch g_1' und g_2'' .

Sind g_1 und g_2 bekannt, so kann man endlich mit Hilfe der Formeln 3) oder 17) die molecularen Leitfähigkeiten berechnen.

VIII. Zahlenwerte der Constanten der zweiten Dissociationsstufe.

Ich habe die meisten vorliegenden Messungen an zweibasischen Säuren berechnet, soweit sie für diesen Zweck brauchbar waren; dazu ist nöthig, dass die Messungen sich sowohl auf Verdünnungen erstrecken, in denen die zweibasische Dissociation noch als unmerklich betrachtet werden kann, als auch auf solche, in denen sie bereits sehr erheblich ist. Ferner habe ich einige dreibasische Säuren berechnet; ebenso, wie man bei zweibasischen Säuren annehmen darf,

dass die zweite Dissociationsstufe vernachlässigt werden kann, so lange der Dissociationsgrad der ersten Stufe erheblich unter 0.5 bleibt, darf man auch voraussetzen, dass die dritte Dissociationsstufe außer Betracht bleiben darf, so lange nur ein mäßiger Bruchtheil der dreibasischen Säure in zweiwertige Ionen übergegangen ist.

Die Abhandlungen, denen die benützten Messungen entnommen sind, sind im folgenden durch römische Ziffern bezeichnet, welche folgende Bedeutung haben:

I. Ostwald, *Zeitschrift für physik. Chemie*, 3 (1889);

II. Bethmann, ebendort, 5 (1890);

III. Walden, ebendort, 8 (1891);

IV. Walden, ebendort, 10 (1892);

V. Lovén, ebendort, 13 (1894);

VI. Smith, ebendort, 25 (1898);

VII. Wegscheider, *Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren. Monatshefte für Chemie*, 23 (1902).

Neben die römische Ziffer ist die Seitenzahl gesetzt.

Die von der Widerstandseinheit abhängigen Zahlen beziehen sich bei meinen Messungen auf Ohm, bei den übrigen auf Siemenseinheiten.

Für die k und μ_∞ sind die von den Autoren gewählten Werte beibehalten; dass es richtiger wäre, die k etwas kleiner zu nehmen, wird später dargelegt werden.

Für l_{2A} wurden zum Theile die von Bredig angegebenen Werte benützt, wo dies möglich war; für die Mehrzahl der Säuren musste l_{2A} gemäss Abschnitt IV dieser Abhandlung aus der Atomzahl geschätzt werden. Letzteres geschah in allen Fällen, wo nicht das Gegentheil ausdrücklich angegeben ist.

Wo nichts anderes bemerkt ist, wurde g_2 nach der trigonometrischen Formel 6) berechnet. Da ich mir die Frage nach der zweckmäßigsten Art der Rechnung nicht rechtzeitig vorgelegt hatte, wurden nur wenige Beobachtungen nach der Näherungsformel 7), dagegen eine erhebliche Anzahl nach 5) berechnet.

Die s zeigen gewöhnlich einen mit der Verdünnung ansteigenden Gang. Aus später zu erörternden Gründen sind in solchen Fällen die höchsten Werte als die richtigsten anzunehmen.

Diglykolsäure. I, 186. $k = 0.0011$, $\mu_\infty = 356$, $l_{2A} = 56$.¹

v	μ	g_2^2	g_1	$10^6 s$
512	189.0	0.0096	0.510	19
1024	239.6	0.030	0.608	32
2048	293.3	0.064	0.688	37

$$10^6 s = 37.$$

Thiodiglykolsäure. I, 187. $k = 0.00048$, $\mu_\infty = 358$,
 $l_{2A} = 56$.¹

v	μ	g_2^2	g_1	$10^6 s$
256	108.6	0.0079	0.287	33
512	145.0	0.0150	0.373	32
1024	190.0	0.0307	0.465	34
2048	243.6	0.0565	0.560	33

$$10^6 s = 33 \text{ (Mittelwert).}$$

Für diese Säure liegt auch eine Messung von Lovén (V, 551) vor. Aus $v = 1024$, $\alpha = 0.511$ berechnet sich nach Formel 9) $10^6 s = 10.5$. Ich glaube, dass diese Zahl wegen der Beschaffenheit des von Lovén verwendeten Wassers falsch ist. Denn die von Lovén ermittelten k -Werte haben eine unverkennbare Neigung, mit steigender Verdünnung zu sinken.

Dithiodiglykolsäure. I, 188. $k = 0.00065$, $\mu_\infty = 358$,
 $l_{2A} = 55$.

v	μ	g_2^2	g_1	$10^6 s$
128	92.9	0.0085	0.241	(71)
256	125.5	0.0153	0.318	(66)
512	164.9	0.0233	0.411	51
1024	215.6	0.0469	0.503	54
2048	272.9	0.0831	0.586	52

$$10^6 s = 52 \text{ (Mittel der drei letzteren Werte).}$$

Sulfodiessigsäure. V, 557. $k = 0.013$, $\mu_\infty = 358$,
 $l_{2A} = 53$.

¹ Von Bredig angegeben.

² Nach Formel 5) berechnet.

ν	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
128	264	0·0307	0·6725	(262)
256	328	0·0981	0·7090	489
512	382	0·1628	0·7232	461
1024	434	0·2464	0·6920	(412)

$$10^6 s = 475.$$

α -Sulfodipropionsäure. V, 558. $k = 0\cdot0101$,¹ $\mu_\infty = 355$,
 $l_{2A} = 48$.

ν	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
128	249·0	0·0358	0·6263	(311)
256	304·0	0·0767	0·6952	366
512	355·7	0·1288	0·7313	340
1024	419·4	0·2347	0·6882	386

$$10^6 s = 364.$$

α -Sulfopropionessigsäure. V, 559. $k = 0\cdot0123$,²
 $\mu_\infty = 356$, $l_{2A} = 50$.

ν	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
128	265·6	0·0464	0·6483	(414)
256	321·3	0·0929	0·7068	459
512	376	0·1585	0·7223	445
1024	431	0·2487	0·6869	(419)

$$10^6 s = 452.$$

Die Säure ist unsymmetrisch. Für die Berechnung von s'
 und s'' liegen keine Anhaltspunkte vor.

Korksäure. II, 401. $k = 0\cdot0000311$, $\mu_\infty = 351$, $l_{2A} = 46$.

ν	μ	g_2^3	g_1	$10^6 s$
1379·84	67·30	0·0044	0·1825	3·3

Nach Bethmann wird die zweibasische Dissociation schon
 oberhalb $\nu = 345$ merklich. Dagegen ist nach der Messung von
 Ostwald (I, 283) für $\nu = 1024$, sowie der von Smith (VI, 196)

¹ Lovén gibt 0·0103. Seine Zahlen sind aber dem obigen Werte
 günstiger.

² Lovén gibt 0·0124.

³ Mit Formel 7) berechnet.

für $\nu = 1405$ die zweibasische Dissociation nicht merklich. Trotzdem ist der obige Wert von $10^6 s$ nicht unwahrscheinlich, da er dem von Smith durch Zuckerinversion gefundenen ($2 \cdot 5$) nahe kommt.

Azelainsäure. II, 401. $k = 0 \cdot 0000296$, $\mu_\infty = 350$, $l_{2A} = 44$.

ν	μ	g_2^1	g_1	$10^6 s$
673·28	46·90	0·0022	0·1294	3·4
1346·56	65·51	0·0057	0·1751	4·5

$$10^6 s = 4 \cdot 5.$$

VI, 197. $k = 0 \cdot 0000253$, $\mu_\infty = 350$, $l_{2A} = 44$.

ν	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
545·6	39·55	0·0020	0·1088	3·8
1091	55·13	0·0041	0·1488	4·0

$$10^6 s = 4 \cdot 0.$$

Als Mittel der beiden voneinander unabhängigen Beobachtungen kann man $10^6 s = 4 \cdot 3$ annehmen.

Malonsäure. I, 282. $k = 0 \cdot 00158$, $\mu_\infty = 358$, $l_{2A} = 60$.²

ν	μ	g_2^3	g_1	$10^6 s$
1024	253·2	0·0077	0·691	7·7
2048	294·5	0·0184	0·783	9·4

$$10^6 s = 9 \cdot 4.$$

II, 402. $k = 0 \cdot 00171$, $\mu_\infty = 358$, $l_{2A} = 60$.²

ν	μ	g_2^3	g_1	$10^6 s$
745·6	239·0	0·0072	0·652	9·9
1491·2	281·7	0·0159	0·753	11·1

$$10^6 s = 11 \cdot 1.$$

Im Mittel könnte man $10^6 s = 10$ setzen. Dieser Wert ist aber trotz der ausreichenden Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen unwahrscheinlich, und zwar aus zwei Gründen.

¹ Mit Formel 7) berechnet.

² Es wurde übersehen, den von Bredig angegebenen Wert 62 zu benutzen. 60 ist geschätzt.

³ Nach Formel 5) berechnet.

Die Messung von Walden (III, 448) zeigt bei $\nu = 1024$ die zweibasische Dissociation nicht deutlich. Wichtiger als dieser Grund ist der, dass zwei Beobachter nach der Inversionsmethode viel kleinere und untereinander ebenfalls leidlich stimmende Constanten erhalten haben. Aus dem Versuche von Trevor ergab sich $10^6 s = 0.64$; Smith fand 1.0.

Benzalmalonsäure. I, 369. $k = 0.00408$, $\mu_\infty = 353$, $l_{2A} = 50$.

ν	μ	g_2^1	g_1	$10^6 s$
2048	321.1	0.0064	0.896	3.15

Dibenzylmalonsäure. III, 452. $k = 0.041$, $\mu_\infty = 350$, $l_{2A} = 40$.

ν	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
512	337	0.0059	0.9504	11.7
1024	349	0.0183	0.9588	18.6

$10^6 s = 19$.

Chlormalonsäure. III, 452. $k = 0.04$, $\mu_\infty = 358$, $l_{2A} = 62$.

ν	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
256	340	0.0275	0.8902	114
512	374	0.0766	0.8790	176
1024	411	0.1470	0.8302	194

$10^6 s = 194$.

Äpfelsäure. I, 370. $k = 0.000395$, $\mu_\infty = 356$, $l_{2A} = 56$.²

ν	μ	g_2^1	g_1	$10^6 s$
1024	166.6	0.0025	0.463	2.5
2048	213.0	0.0146	0.567	7.5

$10^6 s = 7.5$.

Die Äpfelsäure ist eine unsymmetrische Säure. Aus den Factoren für Hydroxyl in α - und β -Stellung berechnet sich $\frac{k'}{k''} = 3.64$. k' bezieht sich hier und im folgenden immer

¹ Nach Formel 5) berechnet.

² Geschätzt. Bredig hat 57.6.

auf die Dissociation am stärkeren Carboxyl. Daraus folgt $10^6 s' = 9.5$, $10^6 s'' = 35$.

Äpfelsäure, inactive. I, 371. $k = 0.000399$, $\mu_\infty = 356$, $l_{2A} = 56$.

v	μ	g_2^1	g_1	$10^6 s$
2048	212.2	0.0109	0.573	5.5

Mit $\frac{k'}{k''} = 3.64$ berechnet sich $10^6 s' = 7$, $10^6 s'' = 26$.

Rechtswinsäure. I, 371. $k = 0.00097$, $\mu_\infty = 356$, $l_{2A} = 54.2$

v	μ	g_2^1	g_1	$10^6 s$
1024	236.0	0.0400	0.578	44.5
2048	291.1	0.0754	0.657	45.3

$10^6 s = 45$.

Linkswinsäure. I, 372. $k = 0.00097$, $\mu_\infty = 356$, $l_{2A} = 54$.

v	μ	g_2^1	g_1	$10^6 s$
1024	234.0	0.0351	0.583	38
2048	289.5	0.0714	0.661	42

$10^6 s = 42$.

Traubensäure. I, 372. $k = 0.00097$, $\mu_\infty = 356$, $l_{2A} = 54$.

v	μ	g_2^1	g_1	$10^6 s$
1024	232.1	0.0307	0.587	33
2048	288.0	0.0678	0.665	40

$10^6 s = 40$.

III, 465. $k = 0.00097$, $\mu_\infty = 357$, $l_{2A} = 57.9$.³

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
512	183.4	0.0129	0.4860	27
1024	231.9	0.0282	0.5890	30

$10^6 s = 30$.

¹ Nach Formel 5) berechnet.

² Geschätzt. Nach Bredig ist $l_{2A} = 57.9$.

³ Von Bredig angegeben.

Aus theoretischen Gründen (wegen der größeren Annäherung an die Zahlen für die activen Weinsäuren) wird $10^6s = 40$ zu bevorzugen sein.

Chlorbernsteinsäure. III, 478. $k = 0.00284$, $\mu_\infty = 356$, $l_{2A} = 57$.

v	μ	g_2	g_1	10^6s
1024	294	0.0337	0.7537	36

$$\frac{k'}{k''} = 14.5 \text{ (aus den Factoren), } 10^6s' = 38, 10^6s'' = 560.$$

Brombernsteinsäure. III, 479. $k = 0.00278$, $\mu_\infty = 356$, $l_{2A} = 56.9$.¹

v	μ	g_2	g_1	10^6s
512	245	0.0093	0.6683	19
1024	294	0.0362	0.7482	39

$$10^6s = 39.$$

$$\frac{k'}{k''} = 10.4 \text{ (aus den Factoren), } 10^6s' = 43, 10^6s'' = 440.$$

Brombrenzweinsäure. III, 480. $k = 0.00478$, $\mu_\infty = 356$, $l_{2A} = 53$.

v	μ	g_2	g_1	10^6s
1024	322	0.0466	0.8056	51

Die Säure ist unsymmetrisch. Eine Berechnung von s' und s'' kann aber nicht ausgeführt werden. Die Ermittlung von $\frac{k'}{k''}$ aus den Factoren ist unzulässig, weil in diesem Falle auch k durch die Factoren nicht richtig berechnet werden kann.² Das Gleiche gilt für die nunmehr folgenden Äthylbrombernsteinsäuren.

β -Äthylbrombernsteinsäure. III, 481. $k = 0.00541$, $\mu_\infty = 355$, $l_{2A} = 50$.

v	μ	g_2	g_1	10^6s
1024	330	0.0577	0.8080	64

¹ Von Bredig angegeben.

² Wegscheider, Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren. Monatshefte für Chemie, 23, 308 (1902).

α -Äthylbrombernsteinsäure. III, 481. $k = 0.00423$,
 $\mu_\infty = 355$, $l_{2A} = 50$.

ν	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
1024	311	0.0341	0.8038	36

Maleïnsäure. I, 380. $k = 0.0117$, $\mu_\infty = 357$, $l_{2A} = 59.6$.¹

ν	μ	g_2^2	g_1	$10^6 s$
2048	350	0.0165	0.945	8

Fumarsäure. I, 380. $k = 0.00093$, $\mu_\infty = 357$, $l_{2A} = 58.9$.¹

ν	μ	g_2^2	g_1	$10^6 s$
1024	228.0	0.0249	0.585	26
2048	280.2	0.0518	0.673	29

$$10^6 s = 29.$$

Mesakonsäure. I, 382. $k = 0.00079$, $\mu_\infty = 355$,
 $l_{2A} = 55.0$.¹

ν	μ	g_2^2	g_1	$10^6 s$
1534.2	235.4	0.0108	0.640	7.3
3068.4	279.1	0.0218	0.740	7.5

$$10^6 s = 7.5.$$

III, 495. $k = 0.000794$, $\mu_\infty = 355$, $l_{2A} = 55.0$.¹

ν	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
1024	211.2	0.0108	0.5719	10.9

Im Mittel mag $10^6 s = 9$ gesetzt werden. Eine Berechnung von s' und s'' ist nicht thunlich.

α -Oxykamphoronsäure (Kamphoronsäure). I, 403.
 $k = 0.0032$, $\mu_\infty = 352$, $l_{2A} = 44$.

ν	μ	g_2^2	g_1	$10^6 s$
2048	320.0	0.0251	0.857	13

Die Berechnung von s' und s'' ist nicht thunlich.

¹ Von Bredig angegeben.

² Nach Formel 5) berechnet.

α -Oxy-*i*-cinchomeronsäure. I, 390. $k = 0.0167$,
 $\mu_\infty = 355$, $l_{2A} = 52$.

v	μ	g_2^{-1}	g_1	$10^6 s$
2048	347	0.004	0.969	2

s' und s'' sind nicht berechenbar.

Papaverinsäure. I, 398. $k = 0.009$, $\mu_\infty = 350$, $l_{2A} = 41$.

v	μ	g_2^{-1}	g_1	$10^6 s$
512	305.0	0.0241	0.821	50
1024	338.7	0.0523	0.858	57
2048	377.5	0.1174	0.833	74

$$10^6 s = 70.$$

Aus den Affinitätskonstanten der Methylestersäuren folgt
 $\frac{k'}{k''} = 1.564$, daher $10^6 s' = 100$, $10^6 s'' = 150$. Die Zahlen sind
 sehr unsicher, da sowohl $10^6 s$, als auch insbesondere die
 Constanten der Estersäuren unsicher sind.

3-Nitrophtalsäure. I, 377. $k = 0.0122$, $\mu_\infty = 352$,
 $l_{2A} = 51$.²

v	μ	g_2^{-1}	g_1	$10^6 s$
512	314	0.0133	0.864	27
1024	342	0.0363	0.894	38
2048	367	0.0693	0.895	39

$$10^6 s = 40.$$

VII, 321. $k = 0.0131$, $\mu_\infty = 376$, $l_{2A} = 54$.

v	μ	g_2^{-1}	g_1	$10^6 s$
514.5	338.2	0.0135	0.871	27
1039	357.0	0.0125	0.923	12

Die letzte Reihe ist offenbar mit einem erheblichen Ver-
 suchsfehler behaftet, da g_2 kleiner herauskommt als bei
 $v = 514.5$. Es wurde für $v = 1039$ $\mu = 357$ gefunden, während

¹ Nach Formel 5) berechnet.

² Von Bredig angegeben.

die Ostwald'sche Messung für $v = 1024$ bei der Umrechnung auf Ohm 364 gibt. Es ist daher $10^6 s = 40$ beizubehalten.

Aus den Estersäuren erhält man $\frac{k'}{k''} = 7.6$; die Factoren sind hier nicht anwendbar. Daraus folgt $10^6 s' = 45$, $10^6 s'' = 340$.

4-Nitroptalsäure. VII, 323. $k = 0.0077$, $\mu_\infty = 376$, $l_{2A} = 54$.

v	μ	g_2^1	g_1	$10^6 s$
256·2	278·8	0·0103	0·720	41
513·0	315·3	0·0103	0·817	(21)
1028	353·3	0·0370	0·861	39

$10^6 s = 40$ (Mittelwert).

$\frac{k'}{k''} = 1.15$ (aus den Factoren). $10^6 s' = 75$, $10^6 s'' = 86$.

3,6-Dichlorptalsäure. VII, 325. $k = 0.034$,² $\mu_\infty = 377$, $l_{2A} = 55$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
102·1	314·4	0·0206	0·7903	212
* 128·3	327·7	0·0270	0·8118	224
204·4	351·8	0·0409	0·8462	220
* 256·9	361·8	0·0474	0·8588	205
409·3	394·5	0·0966	0·8410	290
* 514·5	405·4	0·1119	0·8376	276
819·6	432·4	0·1593	0·8080	271
* 1031	444·7	0·1825	0·7916	259

$10^6 s = 280$.

Die Sterne bezeichnen Zahlen derselben Verdünnungsreihe (auch im folgenden, wo zwei Verdünnungsreihen vorlagen).

Uvitinsäure. II, 397. $k = 0.0003$, $\mu_\infty = 353$, $l_{2A} = 50$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
965·4	158·8	0·0324	0·3310	39
1930·8	217·0	0·0768	0·4516	53

$10^6 s = 53?$

¹ Nach Formel 5) berechnet.

² Früher wurde 0·0345 angenommen.

Dieser Wert ist sehr unwahrscheinlich. Denn dann hätte die zweite Dissociationsstufe der Uvitinsäure eine höhere Constante als die erste der *m*-Toluylsäure ($10^4 K = 51$).

Oxyterephthalsäure. I, 377. $k = 0.0025$, $\mu_\infty = 355$, $l_{2A} = 51$.

v	μ	g_2^{-1}	g_1	$10^6 s$
512	243.0	0.0220	0.638	46
1024	290.5	0.0437	0.726	48
2048	339.3	0.0879	0.770	53

Bei der Berechnung derselben Versuche mit der von mir angegebenen Constante $k = 0.00269$ erhält man:

512	243.0	0.0111	0.661	22
1024	290.5	0.0345	0.745	37
2048	339.3	0.0811	0.784	48

Der Gang der Zahlen deutet darauf hin, dass der von mir gewählte k -Wert zu hoch ist. Man kann annehmen

$$10^6 s = 50.$$

VII, 333. $k = 0.00269$, $\mu_\infty = 377$, $l_{2A} = 54$.

v	μ	g_2^{-1}	g_1	$10^6 s$
390.5	241.1	0.0117	0.615	31
* 413.0	242.4	0.0063	0.629	(15)
781.8	291.0	0.0285	0.711	39
* 826.8	292.3	0.0240	0.725	31

$$10^6 s = 40.$$

Die mit einem Stern bezeichnete Versuchsreihe ist offenbar mit einem Fehler behaftet. Ich setze vorläufig im Mittel

$$10^6 s = 45.$$

Für $\frac{k'}{k''}$ erhält man aus den Methylestersäuren 11.1, aus den Factors 11.7, im Mittel 11.4. Damit wird $10^6 s' = 49$, $10^6 s'' = 560$.

¹ Nach Formel 5) berechnet.

Bromterephthalsäure. VII, 330. $k = 0.0062$, $\mu_\infty = 377$,
 $l_{2A} = 55$.

ν	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
510	311.3	0.0241	0.7745	50
* 679.3	332.5	0.0417	0.7932	68
1020	359.5	0.0665	0.8122	76
* 1360	410.8	0.1630	0.7428	(172)

$$10^6 s = 76.$$

$\frac{k'}{k''}$ ergibt sich aus den Factoren zu 10.5, aus den Ester-
 säuren zu 13.5, im Mittel zu 12. Daher $10^6 s' = 82$, $10^6 s'' = 990$.

Nitroterephthalsäure. VII, 331. $k = 0.0187$, $\mu_\infty = 376$,
 $l_{2A} = 53$.

ν	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
164.0	312.0	0.0315	0.7632	208
* 256.35	333.9	0.0342	0.8152	145
328.5	348.7	0.0462	0.8292	156
* 513.3	377.1	0.0795	0.8338	185
658.2	395.7	0.1085	0.8220	208
1319	434.6	0.1713	0.7920	186

$$10^6 s = 200.$$

$\frac{k'}{k''}$ aus den Factoren 17.9, aus den Estersäuren 24.7, im
 Mittel 21. Daher $10^6 s' = 210$, $10^6 s'' = 4400$.

Die folgenden Säuren sind dreibasisch.

β -Oxycamphoronsäure. I, 404. $k = 0.0065$, $\mu_\infty = 352$,
 $l_{2A} = 44$.

ν	μ	g_2^1	g_1	$10^6 s$
1024	316.8	0.0155	0.867	16
2048	344.2	0.0395	0.895	21

$$10^6 s = 21.$$

¹ Nach Formel 5) berechnet.

Akonitsäure. IV, 570. $k = 0.00136$, $\mu_\infty = 353$, $l_{2A} = 52$.

v	μ	g_2	g_1	10^6s
1024	251	0.0324	0.6418	35

Butenyltricarbonsäure (Äthyläthenyltricarbonsäure). IV, 572. $k = 0.00307$, $\mu_\infty = 353$, $l_{2A} = 48$.

v	μ	g_2	g_1	10^6s
1024	290	0.0214	0.7762	22

1, 1, 2-Trimethylentricarbonsäure. IV, 577. $k = 0.0091$, $\mu_\infty = 354$, $l_{2A} = 52$.

v	μ	g_2	g_1	10^6s
512	302	0.0060	0.8402	12
1024	338	0.0387	0.8724	41

$10^6s = 41$.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Säure	10^6s	Säure	10^6s
Diglycolsäure	37	Maleinsäure	8?
Thiodiglykolsäure	33	Fumarsäure	29
Dithiodiglykolsäure	52	Mesakonsäure	9
Sulfodiessigsäure	475		
α -Sulfodipropionsäure	364	α -Oxykamphoronsäure	13
α -Sulfopropionessigsäure	452		
Korksäure	3.3?	α -Oxy- <i>i</i> -cinchomeronsäure	2
Azelainsäure	4.3	Papaverinsäure	70
Malonsäure	10?	3-Nitroptalsäure	40
Benzalmalonsäure	3.2	4-Nitroptalsäure	40
Dibenzylmalonsäure	19	3, 6-Dichlorptalsäure	280
Chlormalonsäure	194	Uvitinsäure	53?
		Oxyterephthalsäure	45
Äpfelsäure	7.5	Bromterephthalsäure	76
Äpfelsäure, inactive	5.5	Nitroterephthalsäure	200
Rechtswinsäure	45		
Linkswinsäure	42	β -Oxykamphoronsäure	21
Traubensäure	40	Aconitsäure	35
Chlorbernsteinsäure	36	Butenyltricarbonsäure	22
Brombernsteinsäure	39	1, 1, 2-Trimethylentricarbonsäure	41
Brombrenzweinsäure	51		
β -Äthylbrombernsteinsäure	64		
α -Äthylbrombernsteinsäure	36		

Den größten bisher bekannten Wert von s hat die Sulfo-diessigsäure ($0\cdot000475$). Dieser Wert ist viel größer als die Constante der Benzoesäure ($0\cdot00006$) und entspricht etwa den Dissociationsconstanten der Thiacetsäure, Glyoxylsäure, *m*- oder *p*-Nitrobenzoesäure oder der Constante der ersten Dissoziationsstufe der Äpfelsäure.

Der größte Wert für die Constante der zweiten Dissoziationsstufe für eine einzelne saure Gruppe findet sich bei der Nitroterephthalsäure ($s'' = 0\cdot0044$). Diese Zahl reicht fast an die Constante der *o*-Nitrobenzoesäure heran. Hierin drückt sich die Thatsache aus, dass ein Ion, in dem die stärker saure Gruppe nicht dissociiert, die schwächere dagegen dissociiert ist, ein recht unbeständiges Gebilde ist. Auf den Gesamtverlauf der Dissociation hat diese hohe Constante keinen großen Einfluss, da die Concentration dieser Ionen immer gering bleibt.

IX. Fehler der berechneten Werte der Constanten der zweiten Dissociationsstufe.

Wie aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich ist, schwanken die aus verschiedenen Verdünnungen berechneten Werte der Constanten bei derselben Säure sehr bedeutend. Abweichungen von 10% vom Mittelwerte sind sehr häufig, solche von 20% und mehr immerhin nicht selten. Besonders unzuverlässig sind die Werte aus Beobachtungen, bei denen weniger als 1% der Säure in zweiwertige Ionen zerfallen ist. Aber auch in günstigeren Fällen wird man mit Fehlern der Constante von 20%, bei kleinen s sogar mit noch größeren rechnen müssen. Die Fehler stammen theils aus den Fehlern der Leitfähigkeitsbeobachtungen, theils aus den Fehlern der bei der Rechnung benützten Constanten.

Der Einfluss der Fehler der Leitfähigkeitsbestimmungen ist sehr bedeutend. Das geht z. B. aus folgender Zusammenstellung der Constanten für die activen Weinsäuren und die Traubensäure hervor, die mit den gleichen Werten für k , μ_∞ und l_{2A} gerechnet sind. Da nach der Theorie die s der genannten Säuren gleich sein sollen, stammen die Abweichungen der berechneten s nur aus den Fehlern der Leitfähigkeitsbestimmungen.

	$v = 1024$		$v = 2048$	
	μ	$10^6 s$	μ	$10^6 s$
Rechtsweinsäure . . .	236·0	44·5	291·1	45·3
Linksweinsäure . . .	234·0	38·4	289·5	42·4
Traubensäure	232·1	33·1	288·0	39·9

Ein ähnliches Bild liefert der Vergleich der activen und inactiven Äpfelsäure für $v = 2048$; nur ist in diesem Falle mit etwas verschiedenen k -Werten gerechnet worden.

k	μ	$10^6 s$
0·000395	213·0	7·48
0·000399	212·2	5·52

Am gefährlichsten sind nach dieser Richtung die Verunreinigungen der Substanzen und des Wassers.

Viel weniger wichtig ist der Einfluss der **Fehler von l_{2A}** . Dieser Einfluss wird durch eine Berechnung der Rechtsweinsäure gekennzeichnet, die sowohl mit dem aus der Atomzahl geschätzten Werte $l_{2A} = 54$, als auch mit dem aufgerundeten Bredig'schen Werte 58 durchgeführt wurde.

v	$10^6 s$ berechnet mit	
	54	58
1024	44·5	42·8
2048	45·3	41·0

Dagegen ist der Einfluss der **Fehler von μ_∞** , beziehungsweise l_k und l_{1A} recht erheblich. Hierin liegt vielleicht der wundeste Punkt der Berechnung von s aus der Leitfähigkeit; denn auch die directe Bestimmung von l_{1A} ist bei zweibasischen Säuren nicht einwurfsfrei möglich.

Sehr wichtig ist der Einfluss der **Fehler von k** . Dieser zeigt sich beim Vergleiche der Zahlen für Chlor- und Brombeinsteinsäure. Bei beiden Säuren wurde für $v = 1024$ $\mu = 294$ gefunden. Da die Rechnung mit dem gleichen μ_∞ und mit nahezu gleichem l_{2A} (57, beziehungsweise 56·9) geführt wurde, beruht der Unterschied der gefundenen s wesentlich auf dem Unterschiede der k . Man hat für

$$\begin{array}{ll}
 k = 0\cdot00284 & 10^6 s = 35\cdot8 \\
 0\cdot00278 & 38\cdot8
 \end{array}$$

Besonders lehrreich ist die im vorigen Abschnitte mitgetheilte Berechnung der Messungen von Ostwald an der Oxyterephthalsäure mit zwei verschiedenen Werten von k . Man hat

v	$10^6 s$ berechnet mit	
	$k = 0.0025$	$k = 0.00269$
512	45.9	22.4
1024	47.8	36.8
2048	52.7	47.8

Bei geringen Werten von g_2 ($v = 512, g_2 = 0.01 - 0.02$) hat der Fehler von k auf das Ergebnis einen sehr großen Einfluss, was ja auch zu erwarten ist. Bei größeren Werten von g_2 wird der Einfluss der Fehler von k rasch kleiner.

Durch geeignete Wahl der k lassen sich einige der im vorigen Abschnitte mitgetheilten Berechnungen wesentlich verbessern. Man bemerkt wohl, dass in der Mehrzahl der Fälle die Werte von s mit steigender Verdünnung zunehmen; bei großen Verdünnungen geht die Zunahme zum Theil wieder in eine Abnahme über. Diese Abnahme kommt offenbar daher, dass die gefundenen Leitfähigkeiten bei großer Verdünnung infolge der Unreinheit des Wassers zu klein sind. Das Ansteigen der s -Werte dagegen ist darauf zurückzuführen, dass die benützten Werte von k zu groß sind. Die k werden aus Beobachtungen bei größeren Concentrationen unter der Annahme berechnet, dass sich die Säure noch wie eine einbasische Säure verhält. Diese Annahme ist aber nicht streng richtig; vielmehr ist ein wenn auch kleiner Bruchtheil der Säure in zweiwertige Ionen dissociiert. Hiedurch wird die Leitfähigkeit größer als bei einer einbasischen Säure und die k werden zu groß. Um den Betrag des hiedurch entstehenden Fehlers zu zeigen, habe ich folgende Rechnung ausgeführt.

Man denke sich eine Säure, der folgende Werte zukommen: $k = 0.04, s = 0.0002, \mu_\infty = 358, l_{2A} = 62$. Die Werte entsprechen ungefähr denen der Chlormalonsäure. Zunächst wurden mit Hilfe der Formeln 21), 20) und 3) die g_1, g_2 und μ ausgerechnet, welche einer solchen Säure zukommen. Diese g_2 und μ sind in die untenstehende Tabelle aufgenommen, und

zwar die g_2 unter der Bezeichnung » g_2 gefunden«. Würden diese μ -Werte durch die Messung fehlerfrei gefunden werden, so müsste eine richtig geführte Rechnung wieder zu $K=100k=4\cdot0$ und zu $10^6s=200$ führen. In Wirklichkeit rechnet man folgendermaßen. Man berechnet zunächst nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetze die k ; die so erhaltenen Werte sind ebenfalls in die Tabelle aufgenommen. Man sieht, dass diese Werte sämtlich größer sind als 4 und mit zunehmender Verdünnung fortwährend ansteigen. Indes stimmen die beiden ersten Werte so gut miteinander überein, dass man unbedenklich ihren Mittelwert als die Constante der ersten Dissociationsstufe betrachten wird. Bei wirklichen Beobachtungen wird außerdem in vielen Fällen das Ansteigen bei den ersten Werten durch Versuchsfehler (insbesondere durch den Einfluss der Verunreinigungen der Präparate und des Wassers) verwischt werden. Man wird also k bei zweibasischen Säuren in der Regel zu groß finden. Hiedurch entsteht dann das Ansteigen der s . Setzt man $K=4\cdot14$, (Mittel von 4·09 und 4·18) und benützt diesen Wert zur Berechnung von g_2 und s , so erhält man die in der Tabelle unter » g_2 berechnet« und 10^6s eingesetzten Werte. Die s sind sämtlich zu klein und steigen um 50% an.

v	16	32	64	128	256
g_2 gefunden	0·00316	0·00630	0·01240	0·02416	0·04626
μ	195·2	238·8	280·5	316·8	347·9
k	4·09	4·18	4·43	5·3	13
g_2 berechnet	—	—	0·00823	0·02111	0·04433
10^6s	—	—	131	173	191

Man sieht, dass man bei größeren Werten von g_2 trotz des Fehlers von K einen ziemlich richtigen Wert von s bekommt, während bei kleinen g_2 die Werte von s unzuverlässig sind.

Zusammenfassung. Aus den vorstehenden Erörterungen ergibt sich, dass zur Erzielung genauer Werte von s aus Beobachtungen über die Leitfähigkeit zweibasischer Säuren insbesondere für genaue Leitfähigkeitsmessungen und richtige Wahl des k Sorge zu tragen ist. Die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessungen erfordert reine Präparate und reines Wasser, da

es besonders auf die höheren Verdünnungen ankommt. Außerdem wird es sich empfehlen, die Beobachtungen mehrmals zu wiederholen und die höheren Verdünnungen nicht im Widerstandsgefäße, sondern in größeren Mengen (sei es durch directe Wägung oder durch Verdünnung concentrirter Lösungen in größeren calibrierten Messgefäßen) herzustellen.

Der Fehler von k wird wohl nur dadurch unschädlich zu machen sein, dass man den durch den Versuch gegebenen Wert um kleine Beträge vermindert, bis das Ansteigen der s verschwindet. Da bei den von mir berechneten Säuren k in der Regel nach den Angaben der Beobachter gewählt wurde, sind in jenen Fällen, wo die s -Werte mit der Verdünnung ansteigen oder zuerst ansteigen und bei größerer Verdünnung wieder fallen, die höchsten Zahlen die wahrscheinlichsten. Dieser Gesichtspunkt war bei der Wahl der in die Zusammenstellung aufgenommenen Werte maßgebend.

Im allgemeinen wird es möglich sein, bei stärkeren Säuren, für die bei $v = 1024 g_2$ größer als 0.02 ist, die Constante der zweiten Dissociationsstufe aus Leitfähigkeitsbestimmungen auf etwa 10% genau zu erhalten. Die hier mitgetheilten Berechnungen sind jedenfalls ungenauer; ihr möglicher Fehler ist in der Regel auf 20 bis 30% zu schätzen. Die Methode der Zuckerinversion durch die sauren Salze erzielt nach Smith¹ genauere Werte, da bei ihr der Fehler 5 bis 10% betragen soll; doch kann der Fehler auch größer sein, da die Grundlagen der Rechnung zu einigen Bedenken Anlass geben, die noch besprochen werden sollen.² Entschieden überlegen ist die Inversionsmethode bei jenen Säuren, bei welchen g_2 in den größten für Leitfähigkeitsmessungen brauchbaren Verdünnungen unter 0.01 bleibt; in solchen Fällen kann s aus der

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 25, 177 (1898).

² Auch hievon abgesehen, hat Smith die Genauigkeit seiner Zahlen vermuthlich überschätzt. Für Fumarsäure gibt er z. B. $10^6 s = 18$. Ich habe seine Zahlen nachgerechnet und finde

v	64	128	256
$10^6 s$	24.4	17.5	16.0.

Die Fumarsäure ist ganz zufällig herausgegriffen.

Leitfähigkeit nicht mit ausreichender Sicherheit berechnet werden.

Die Ausrechnung von s aus der Leitfähigkeit ist ein gutes Mittel, um Fehler in den Leitfähigkeitsbestimmungen aufzudecken. Z. B. zeigt die im vorstehenden mitgetheilte Berechnung meiner Versuche an der Oxyterephthalsäure, dass die zweite Versuchsreihe gegenüber der ersten zu niedrige Werte gibt, was aus den Leitfähigkeiten selbst nicht so auffallend hervortritt; dadurch wird auch dem Schlusse, k sei $0\cdot00269$, die Begründung entzogen. Wahrscheinlich ist die von Ostwald geschätzte Constante ziemlich richtig.

Vergleich mit den Werten von Smith. Inwieweit die von mir berechneten s -Werte mit denen von Smith übereinstimmen, zeigt die folgende Zusammenstellung.

Säure	10^6s nach	
	Smith	Wegscheider
Korksäure	2·5	3·3 ?
Azelainsäure	2·7	4·3
Malonsäure	1·0	10 ?
Äpfelsäure	8·3	7·5
Rechtswensäure	59	45
Maleinsäure	0·39	8 ?
Fumarsäure	18	29
Mesakonsäure	6·8	9
α -Oxykamphoronsäure	6·5	13
Oxyterephthalsäure	21	45
β -Oxykamphoronsäure	8·4	21

Die Übereinstimmung der beiden Reihen erscheint auf den ersten Blick sehr unbefriedigend. Nichtsdestoweniger entspricht sie den berechtigten Erwartungen. Denn erhebliche Abweichungen sind aus drei Gründen zu erwarten.

1. Wenn 10^6s kleiner als 10 ist, sind die aus den Leitfähigkeiten abgeleiteten Werte sehr unzuverlässig; g_2 ist klein und die Beobachtungsfehler haben einen bedeutenden Einfluss. So kann man für Malonsäure statt des oben eingesetzten Wertes 10 den Wert Null nehmen, wenn man sich an die

Messung von Walden hält. Demgemäß tritt bei Malonsäure und Maleïnsäure eine große Abweichung auf, während Korksäure, Azelainsäure, Mesakonsäure und insbesondere Äpfelsäure ausreichende Übereinstimmung zeigen.

2. Meine Zahlen beziehen sich auf 25° C., die von Smith auf 100°. Dieser Umstand könnte im wesentlichen die Größenordnung der Abweichungen bei den Säuren mit Werten von 10⁶s über 10 erklären. Die Werte von Smith und mir stehen äusserstenfalls im Verhältnis 1:2·5 (β-Oxykamphoronsäure); in den anderen Fällen übersteigt das Verhältnis nicht den Wert 1:2·14. Ein Temperatureinfluss auf *s* von diesem Betrage ist aber nicht unwahrscheinlich. Es liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit, dass die Ionisationswärme für die zweite Dissoziationsstufe ±2000 cal. beträgt.¹ Nimmt man diese Wärmetönung an, so findet man aus der bekannten Gleichung $\frac{\partial \log K}{\partial T} = -\frac{q}{RT^2}$, dass das Verhältnis der Constanten bei 25° und 100° 1·96 beträgt. Die Constante bei 25° ist die größere oder kleinere, je nachdem die Dissociationswärme positiv oder negativ ist. Aber es wird im folgenden gezeigt werden, dass die vorliegenden thermochemischen Angaben mit den Differenzen der *s* nicht im Einklange stehen.

3. Der Fehler der Zahlen von Smith kann größer sein, als von ihm angenommen wurde; denn in seine Rechnungen sind zwei Vernachlässigungen eingegangen, deren Einfluss auf das Ergebnis nicht untersucht ist. Smith bedurfte bei seinen Rechnungen der Constanten der ersten Dissoziationsstufe und verwendete die bei 25° gefundenen Werte statt der für 100° giltigen. Er konnte wohl kaum anders verfahren, da über den Einfluss der Temperatur auf *k* zu wenig bekannt ist; aber im Falle eines größeren Temperaturcoefficienten von *k* ist das eine Quelle recht bedeutender Fehler von *s*. Ferner beruht die von Smith benützte Formel von Noyes auf der Annahme, dass die sauren Salze hinsichtlich des Metalls vollständig dissociiert sind. Nun kann aber die Menge des nicht dissociierten Salzes

¹ Vergl. die Neutralisationswärmen durch das zweite Äquivalent Natron bei Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, II¹, S. 189.

einige Procente betragen; hiedurch können die s -Werte immerhin etwas beeinflusst werden. Zahlenmäßig lässt sich der Einfluss dieser Fehlerquellen nur sehr roh schätzen, da die in Betracht kommenden Wärmetönungen und Dissociationsgrade nur ungenau oder gar nicht bekannt sind; über die Größenordnung mögen die folgenden Rechnungen einen Anhaltspunkt gewähren.

Ich habe für einige Säuren, für die sowohl die nach beiden Methoden berechneten s -Werte, als auch die Neutralisationswärmen vorliegen, die s -Werte aus der Zuckerinversion unter Berücksichtigung der Temperaturcoefficienten von k und der unvollständigen Dissociation der Salze, ferner den Einfluss der Temperaturdifferenz auf die s ausgerechnet. Über die Grundlagen dieser Rechnung ist Folgendes zu bemerken:

Die benützten Wärmetönungen der ersten (J_1) und zweiten Dissociationsstufe (J_2) wurden in bekannter Weise aus den Neutralisationswärmen berechnet, und zwar unter der üblichen ungenauen Annahme, dass die entstehenden Salze völlig in Metallionen und die entsprechenden Säureionen (bei den sauren Salzen also ohne Bildung von Wasserstoffionen) dissociiert sind. Für die Neutralisationswärmen wurden Messungen von J. Thomsen, sowie von Gal und Werner verwendet. Für die freien Säuren wurden die Dissociationsgrade (α) der zur calorimetrischen Bestimmung verwendeten Lösungen berücksichtigt. Das Volum dieser Lösungen (v der Tabelle) wird von Gal und Werner direct in Litern für das Mol angegeben. Thomsen gibt Mole Wasser für ein Mol Säure an; in diesen Fällen wurde angenommen, dass das Volum der Lösung mit dem Volum des Wassers identisch sei. Die Dissociationsgrade (α) wurden direct den Angaben von Ostwald, beziehungsweise Walden für die betreffenden Verdünnungen entnommen; nur in jenen Fällen, wo keine Angabe für die betreffende Verdünnung vorlag (Malonsäure, Äpfelsäure, Weinsäure), wurde der Dissociationsgrad mittels der von Ostwald gegebenen Constanten berechnet.

In jenen Fällen, wo auch die Wärmetönung bei Zugabe eines Natronüberschusses angegeben ist, wurde sie zur Wärmetönung beim Zusatze des zweiten Äquivalentes Natron hinzu-

gerechnet. Dabei wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass diese Wärmetönung in der Hauptsache dadurch zustande kommt, dass bei Zusatz von zwei Äquivalenten Natron das Salz SNa_2 in erheblicher Weise hydrolytisch in $SNaH$ und $NaHO$ gespalten ist und dass der Natronüberschuss die Hydrolyse aufhebt.

Bei der Berechnung von J_1 und J_2 wurde $\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = H_2O + 13700 \text{ cal.}$ gesetzt. Auf diesen Grundlagen beruhen die verwendeten Formeln:

$$J_1 = \frac{q_1 - 13700}{1 - \alpha}, \quad J_2 = q_2 + q_3 - 13700.$$

q_1 , q_2 und q_3 bedeuten die Wärmetönungen bei Zusatz des ersten und zweiten Äquivalents Natron und des Natronüberschusses.

Die Tabelle enthält ferner die Affinitätskonstanten bei 25° (K_{25}) und die bei 100° (K_{100}). Letztere wurden nach der Formel

$$l \frac{K_{100}}{K_{25}} = \frac{J_1}{1 \cdot 99} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298} \right) \text{ berechnet.}$$

Die Tabelle enthält ferner Werte für 10^6s . Unter 10^6s (Smith) sind die von Smith angegebenen Zahlen angeführt. Unter $10^6s(K_{25})$ stehen die Zahlen, welche ich aus den von Smith gegebenen Daten für $v=128$ (also insbesondere auch unter Benützung der Affinitätskonstanten für 25°) unter durchgängiger Benützung der genaueren Noyes'schen Formel¹ berechnet habe; diese Zahlen sind dem Vergleiche mit den beiden folgenden zugrunde zu legen. Um den Einfluss der K -Werte zu zeigen, habe ich dieselben Versuche nach derselben Formel, aber mit dem früher berechneten K_{100} berechnet; so wurde $10^6s(K_{100})$ erhalten. Die Zahlen unter 10^6s_{100} sind ebenfalls nach derselben Formel mit K_{100} berechnet; dabei ist aber außerdem der Dissociationsgrad des sauren Salzes berücksichtigt. Es wurde angenommen, dass diese Salze bei 100° ebenso stark dissociiert sind wie Chlorkalium bei 25° (94% bei $v=128$). Durch diese Annahme ändert sich das a von Smith; a bedeutet nämlich nach der Ableitung von Noyes

¹ Gleichung 2) bei Smith, Zeitschr. für physik. Chemie, 25, 218.

die Summe der Concentrationen von \overline{SH} , \overline{S} und $\overline{SH_2}$, Ist das Salz nur zu 94% dissociiert, so ist in 128 l nicht mehr ein Mol der drei genannten Molekelarten enthalten, sondern 0.94 Mole. Dadurch wird $a = \frac{0.94}{128} = \frac{1}{136}$. Die Wasserstoff-

ionenconcentration (H bei Smith) wird durch diese Annahme nicht geändert. Der Vergleich von $10^6 s_{100}$ und $10^6 s(K_{100})$ gibt den Einfluss des Dissociationsgrades des Salzes.

Schließlich enthält die Tabelle unter $\frac{S_{100}}{S_{25}}$ ber. das Verhältnis dieser beiden Größen, welches sich aus J_2 ergibt, und unter $\frac{S_{100}}{S_{25}}$ gef. das Verhältnis des corrigierten $10^6 s_{100}$ zu den von mir angegebenen Werten von $10^6 s$ bei 25°.

Säure	Malon- säure	Äpfel- säure	Äpfel- säure	Wein- säure	Malein- säure	Fumar- säure	Mesakon- säure
v	8	7.2	8	5.4	32	32	32
q_1	13342 ¹	13035 ²	12730 ³	12442 ⁴	13295 ⁵	13226 ⁶	13655 ⁶
q_2	13778	13133	12189	12872	13325	13373	13612
q_3	?	584	0	531	?	?	?
α	0.106	0.052	0.055	0.07	0.47	0.158	0.147
J_1	—400	—700	—1030	—1350	—760	—560	—50
J_2	+ 80	+ 20	—1510	— 300	—380	—320	—90
K_{25}	0.158	0.0399	0.0399	0.097	1.17	0.093	0.079
K_{100}	0.181	0.0506	0.0566	0.153	1.51	0.112	0.080
$10^6 s$ (Smith)	1.0	8.3	8.3	59	0.39	18	6.8
$10^6 s (k_{25})$. . .	0.74	8.38	8.38	58.6	0.398	17.5	6.95
$10^6 s (k_{100})$. .	0.66	6.69	6.02	39.5	0.362	14.9	6.87

¹ Gal und Werner, Bull. soc. chim. N. S. 46, 803 (1886). Vergl. die Zahlen von Massol, Ann. chim. phys. (7), 1, 184 (1894).

² Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, I, 277, 279 (Leipzig, Barth, 1882).

³ Gal und Werner, a. a. O. Die Zahlen von Massol (a. a. O. S. 208 bis 211) weichen sowohl von denen Thomsen's, wie von denen Gal's und Werner's stark ab. Auch die Neutralisationswärmen für KHO und NaHO unterscheiden sich bedeutend.

⁴ Thomsen, a. a. O. S. 276, 279.

⁵ Gal und Werner, Bull. soc. chim. N. S. 47, 158 (1887).

⁶ Ebendort, S. 159.

Säure	Malon- säure	Äpfel- säure	Äpfel- säure	Wein- säure	Malein- säure	Fumar- säure	Mesakon- säure
$10^6 s_{100}$	0·67	6·72	6·06	40·0	0·377	15·0	6·92
$\frac{s_{100}}{s_{25}}$ ber.	0·97	0·99	1·67	1·11	1·14	1·12	1·03
$\frac{s_{100}}{s_{25}}$ gef.	—	0·90	0·81	0·89	—	0·52	0·77

Bei der Beurtheilung dieser Zahlen ist zu beachten, dass die mitgetheilten Ionisationswärmen höchst unzuverlässig sind. Das sieht man am besten bei der Äpfelsäure, bei der die Rechnung sowohl nach den Messungen von Thomsen, als auch nach denen von Gal und Werner ausgeführt worden ist. Die Messungen von Massol würden wieder andere Werte geben, und zwar verschiedene, je nachdem man die Neutralisation durch Kali oder durch Natron berücksichtigt. Diese Unsicherheit kann von der Ungenauigkeit der thermochemischen Messungen, sowie von der Vernachlässigung des undissociierten Antheiles des Salzes und der Hydrolyse herrühren, da die Wärmemessungen bei verschiedenen Verdünnungen gemacht wurden. Unter diesen Umständen können die mitgetheilten Zahlen nur die Größenordnung der möglichen Fehler von s kennzeichnen; sie sind aber nicht geeignet, um bei den einzelnen Säuren die Größenordnung der Temperaturcoefficienten von k und s zu bestimmen.

Was nun den Einfluss der von Noyes und Smith gemachten Vernachlässigungen auf die s betrifft, so lehrt der Vergleich der Reihen für $10^6 s(k_{100})$ und $10^6 s_{100}$, dass der Einfluss des Dissociationsgrades des sauren Salzes ziemlich gering ist, aber immerhin 4% erreichen kann (siehe Maleinsäure). Dagegen kann die Benützung der Affinitätsconstanten für 25° statt der für 100° Fehler von 50% bewirken, wie aus dem Vergleiche der Werte von $10^6 s(k_{25})$ und $10^6 s(k_{100})$ für Weinsäure hervorgeht. Somit sind die Zahlen von Smith ebenso unsicher wie die von mir berechneten. In einem Falle, wo der Temperaturcoefficient von s Null ist, also die Zahlen von Smith und mir übereinstimmen sollten, kann es daher vorkommen, dass die gefundenen Zahlen im Verhältnisse 1:2 stehen, wenn sie im entgegengesetzten Sinne mit Fehlern von

etwas mehr als 30% behaftet sind. Dieser Umstand ist wohl die Hauptursache, warum die Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen von s -Werten nicht besser ist.

Der Temperatureinfluss könnte zwar, wie ich schon erwähnt habe, die Unterschiede ebenfalls erklären. Aber die berechneten Temperaturcoefficienten stimmen mit den gefundenen in der Regel nicht überein, wie der Vergleich der beiden $\frac{S_{100}}{S_{25}}$ lehrt. Ob die aus den s -Werten oder die aus den J_2 abgeleiteten Temperaturcoefficienten fehlerhafter sind, lässt sich nicht sagen.

Man kommt daher zu dem Schlusse, dass die s -Werte von Smith ebenso unsicher sind, wie die aus der Leitfähigkeit der Säuren abgeleiteten. Dann ist aber die Ableitung von s aus der Leitfähigkeit bei größeren s -Werten vortheilhafter als die Ermittlung aus der Zuckerinversion, da die Genauigkeit der auf dem ersteren Wege gewonnenen Zahlen durch Verfeinerung der Beobachtungen und richtige Wahl der Affinitätsconstanten noch verbessert werden kann, während die Unsicherheit über den Wert der k bei 100° viel schwerer behoben werden kann.

Fehler der Näherungsformeln. Die Näherungsformel 7) für g_2 gibt fast immer eine sehr gute Annäherung. Beispielsweise findet man für 3, 6-Dichlorphtalsäure:

Genau Formel	0·02057	0·02695	0·04092	0·04741	0·09660
Näherungsformel	0·02055	0·02691	0·04088	0·04736	0·09648
Genau Formel	0·11187	0·15933	0·18245		
Näherungsformel	0·1117	0·1591	0·1822		

Für Azelaänsäure findet man nach den Messungen von Smith:

Genau Formel	0·00198	0·00411
Näherungsformel	0·00198	0·00410.

Eine ähnliche Übereinstimmung habe ich bei der Dibenzylmalonsäure, Chlormalonsäure und Maleänsäure constatirt. Etwas schlechter, aber noch immer durchaus befriedigend ist die Übereinstimmung der folgenden zwei Säuren:

Uvitinsäure.

Genau Formel	0·03238	0·07683
Näherungsformel	0·03218	0·07605.

 α -Sulfodipropionsäure.

Genau Formel	0·03578	0·07670	0·12877	0·23465
Näherungsformel	0·03568	0·07642	0·1284	0·2338.

Die Berechnung von s aus der Näherungsformel 9) gibt durchwegs zu hohe Werte. Dass aber die Formel zur Ermittlung der Größenordnung ausreicht, ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Säure	v	$10^6 s$ nach Formel	
		2)	9)
Diglykolsäure	1024	32·4	37·2
»	2048	36·9	43·6
Azelainsäure (Bethmann)	1346·56	4·54	5·1
Malonsäure (Ostwald)	2048	9·41	11
Benzalmalonsäure	2048	3·15	3·45
Dibenzylmalonsäure	1024	18·6	20·1
Äpfelsäure (Ostwald)	2048	7·48	8·53
Äpfelsäure, inactive	2048	5·52	6·40
Rechtsweinsäure (Ostwald)	1024	44·5	51·0
»	2048	45·3	52·3
α -Oxykamphoronsäure	2048	13·0	14·0
4-Nitroptalsäure	513·0	20·6	23·2
3,6-Dichlorptalsäure	102·1	212·0	241·0
»	409·3	290·3	335·5
Uvitinsäure	965·4	39·3	44·75
»	1930·8	53·4	61·4
Bromterephtalsäure	1020	75·9	87·3

X. Einfluss der Constitution auf die Constanten der zweiten Dissociationsstufe.

Für diese Frage ist ein Gedanke Ostwald's¹ grundlegend, demzufolge die Tendenz zur Bildung zweiwertiger Ionen umso

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

geringer ist, je näher sich die Ladungen der zweiwertigen Ionen liegen. Diese Annahme hat sich durchwegs bestätigt. Auch meine s -Werte bieten einen Beleg dafür. Die Constante der zweiten Dissociationsstufe für Nitroterephthalsäure (200) ist viel größer als die für 3-Nitroptalsäure (40). Die beiden Säuren unterscheiden sich durch die Stellung der Carboxyle, sind dagegen insoferne ähnlich, als zwischen der Nitrogruppe und den Carboxylgruppen je eine o - und m -Stellung vorkommt.

Nicht ebenso klargestellt sind die Einflüsse der Constitution bei gleicher Stellung der sauren Gruppen. Noyes¹ hat den Satz aufgestellt: »Die Einführung neuer Gruppen in eine zweibasische Säure beeinflusst die Dissociationsconstanten der Säure und ihres sauren Salzes in demselben Sinne«. Smith² kam aber zu gerade entgegengesetzten Schlüssen, die er in die Sätze zusammenfasste: »Das zweite Wasserstoffatom aller substituierten Säuren ist schwächer als das der Muttersubstanz, nur Hydroxyl vermag eine Erhöhung hervorzurufen«. Ferner für analoge Substitutionen: »Die Dissociationsconstante (s) des zweiten Wasserstoffatoms einer substituierten Säure ist umso kleiner, je größer die Dissociationsconstante (k) des ersten Wasserstoffatoms ist, d. h. der Einfluss der Substituenten auf die Dissociation der beiden Wasserstoffatome äußert sich im umgekehrten Sinne«.

Der erste Satz von Smith ist zweifellos irrtümlich, wie aus meinen Zahlen hervorgeht; man vergleiche die Constanten der halogensubstituierten Malonsäuren, Bernsteinsäuren, sowie der nitrierten und halogensubstituierten aromatischen Dicarbonsäuren. Smith ist zu diesem Satze nur gekommen, weil er eben nur die Wirkung von Alkyl und Hydroxyl als Substituenten beobachtet hat.

Was den zweiten Satz von Smith betrifft, so gilt er allerdings für die alkylierten Malonsäuren, Benzylmalonsäuren, Bernsteinsäuren, Glutarsäuren und Adipinsäuren, sowie für Polymethylen- $\alpha\alpha$ -dicarbonsäuren. Aber Smith gibt selbst auch Reihen von Dicarbonsäuren, welche nicht seinen, sondern den

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 11, 500 (1893).

² Zeitschr. für physik. Chemie, 25, 262, 263 (1898).

widersprechenden Satz von Noyes zu bestätigen geeignet sind.¹

Die folgende Betrachtung ist vielleicht geeignet, zur Aufklärung dieser Verhältnisse beizutragen.

Für die *erste Dissociationsstufe* gilt Folgendes: Die Constante einer substituierten Säure lässt sich nach Ostwald in der Regel aus der Constante der nicht substituierten Säure durch Multiplication mit einem Factor erhalten, der (abgesehen von der Natur der dissociierbaren Gruppe) von der Natur des Substituenten und von seiner Stellung zur dissociierbaren Gruppe abhängt. Diese Factoren habe ich² für Carbonsäuren durch Symbole von der Form $f(M, \alpha)$ bezeichnet, wo M den Substituenten und α seine Stellung zum Carboxyl bedeutet, und habe eine für 25° C. gültige Zusammenstellung dieser Factoren gegeben. Für zweibasische Säuren habe ich gezeigt,³ dass ihre Constanten als Summen der Constanten der einzelnen sauren Gruppen aufzufassen sind und dass sie sich unter dieser Annahme mit Hilfe der früher erwähnten Factoren in der Regel annähernd berechnen lassen. Unter der wohl nie genau, aber in vielen Fällen annähernd zutreffenden Voraussetzung, dass die Factoren von der Gegenwart anderer Substituenten nicht beeinflusst werden, ist der Gang einer derartigen Rechnung folgender.

Es sollen bedeuten: α die Dissociationsconstante einer zweibasischen Säure, α' und α'' die Dissociationsconstanten ihrer beiden Carboxyle, γ' und γ'' die Dissociationsconstanten der beiden einbasischen Säuren, welche aus der Dicarbonsäure durch Abspaltung von CO_2 entstehen können. Dann ist

$$\alpha' = \gamma' f(\text{COOH}, \gamma), \quad \alpha'' = \gamma'' f(\text{COOH}, \gamma), \quad \dots 22)$$

wo γ die Stellung der beiden Carboxyle zueinander bedeutet.

(Würde man die gegenseitige Beeinflussung von Substituenten berücksichtigen, so würden bei unsymmetrischen Dicarbonsäuren in obigen Gleichungen für α' und α'' ver-

¹ A. a. O. S. 235, 248, 253.

² Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren. Monatshefte für Chemie, 23, 289 (1902).

³ Ebendort, S. 303 und Monatshefte für Chemie, 16, 154 (1895).

schiedene f auftreten. Bei symmetrischen Dicarbonsäuren enthalten die beiden Gleichungen immer dasselbe f ; außerdem ist bei ihnen $\chi' = \chi''$.)

Ferner ist

$$\kappa = \kappa' + \kappa'' = (\chi' + \chi'')f(\text{COOH}, \gamma). \quad \dots 23)$$

Betrachten wir nun eine andere zweibasische Säure, die aus der eben behandelten durch Eintritt eines Substituenten M entsteht, der zu den beiden Carboxylen die Stellungen α und β einnimmt; α und β sollen allgemeine Zeichen sein und nicht gerade die gewöhnlich so bezeichneten Stellungen bedeuten. Ihre Dissociationsconstante sei k , die ihrer beiden Carboxyle k' und k'' . Dann ist

$$\left. \begin{aligned} k' &= \kappa' f(M, \alpha) = \chi' f(\text{COOH}, \gamma) f(M, \alpha), \\ k'' &= \kappa'' f(M, \beta) = \chi'' f(\text{COOH}, \gamma) f(M, \beta). \end{aligned} \right\} \quad \dots 24)$$

Ist die Zahl der eingetretenen Substituenten nicht Eins, sondern n , so tritt statt $f(M, \alpha)$ ein Product von n Factoren auf, welches mit $f^{(n)}(M, \alpha)$ bezeichnet werden soll. Man hat daher allgemein

$$\left. \begin{aligned} k' &= \chi' f(\text{COOH}, \gamma) f^{(n)}(M, \alpha), \\ k'' &= \chi'' f(\text{COOH}, \gamma) f^{(n)}(M, \beta) \end{aligned} \right\} \quad \dots 25)$$

und

$$k = f(\text{COOH}, \gamma) [\chi' f^{(n)}(M, \alpha) + \chi'' f^{(n)}(M, \beta)]. \quad \dots 26)$$

Für die *zweite Dissociationsstufe* kann die Rechnung nicht in genau gleicher Weise geführt werden. Denn die Constante der zweiten Stufe ist nicht die Summe der diesbezüglichen Constanten für die einzelnen Carboxyle, sondern mit ihnen durch die Gleichung 16) verknüpft. Dagegen ist die Protothese¹ gestattet, dass die Constanten der einzelnen Carboxyle für die zweite Dissociationsstufe ähnlichen Gesetzen unterliegen wie die Constanten der ersten Dissociationsstufe, d. h. dass bei ihnen der Einfluss der Substitution sich ebenfalls durch Factoren ausdrückt, die von der Natur und Stellung der Substituenten abhängen. Diese Factoren sollen durch Symbole von der Form $\varphi(M, \alpha)$ bezeichnet werden.

¹ Ostwald, Vorlesungen über Naturphilosophie, 399.

Eine folgerichtige Ausdehnung dieser Protothese ist die folgende Betrachtung. Man kann auch bei Berechnung der Constanten der zweiten Dissociationsstufe von den Affinitätsconstanten der einbasischen Säuren ausgehen, indem man die negativ geladene Gruppe $\text{CO}\bar{\text{O}}$ als Substituenten betrachtet. Dann wird man Factoren $\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma)$ aufzustellen haben, welche, mit der Constante der einbasischen Säure multipliciert, die Constante der zweiten Dissociationsstufe für das durch Eintritt von $\text{CO}\bar{\text{O}}$ in γ -Stellung entstehende einwertige Ion liefern. Das Ostwald'sche Princip, dass Annäherung der Ladungen die Bildung mehrwertiger Ionen erschwert, wird sich dann in den $\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}})$ ausdrücken; ihre Werte werden klein sein bei benachbarter Stellung, größer bei entfernterer. Aus den Beobachtungen von Smith geht hervor, dass die $\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}})$ sich insoferne ähnlich verhalten wie die Factoren der ersten Dissociationsstufe, als sie bei fetten Dicarbonsäuren sich von der α - zur β -Stellung stark, bei weiterer Entfernung aber nur noch wenig ändern.

Die Zahlenwerte von $\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}})$ erhält man, indem man die Constanten der einzelnen Carboxyle für die zweite Dissociationsstufe (s') dividiert durch die Constanten jener einbasischen Säuren, die aus dem einwertigen Ion durch Ersatz von $\text{CO}\bar{\text{O}}$ gegen Wasserstoff entstehen. Dabei ist zu beachten, dass bei symmetrischen zweibasischen Säuren $s' = 2s$ ist (Gleichung 19). Zur Orientierung über die Größenordnung gebe ich einige Zahlen, die natürlich sehr unzuverlässig sind. Die aus den s -Werten von Smith und Noyes abgeleiteten φ sind außerdem insoferne fehlerhaft, als s -Werte bei 100° mit k -Werten bei 25° verbunden werden.

Aus Zahlen von Smith und Noyes ergibt sich:

$\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \alpha)$	0·11	(Malonsäure).
$\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \beta)$	0·34	(Bernsteinsäure).
$\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma)$	0·36	(Glutarsäure).
$\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \delta)$	0·30	(Adipinsäure).
$\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \eta)$	0·38	(Azelaensäure).
$\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, o)$	0·06	(Phtalsäure).
$\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, m)$	0·33	(<i>i</i> -Phtalsäure).

Aus meinen Zahlen folgt:

$\varphi(\text{COOH}, o)$	0·22	(4-Nitroptalsäure).
$\varphi(\text{COOH}, p)$	0 56	(Oxyterephthalsäure).
»	0·59	(Bromterephthalsäure aus s').
»	0·68	(Bromterephthalsäure aus s'').
»	0·61	(Nitroterephthalsäure aus s').
»	0·71	(Nitroterephthalsäure aus s'').
»	0·63	(Mittelwert).

Von den Factoren $\varphi(M, \alpha)$ lässt sich angeben, dass sie mit den Factoren $f(M, \alpha)$ in Beziehungen stehen müssen.

Um das nachzuweisen, sollen zunächst einige **Formeln für die Constanten der zweiten Dissociationsstufe** aufgestellt werden. Jene zweibasische Säure, deren Constante für die erste Dissociationsstufe früher mit α bezeichnet wurde, soll die Constante der zweiten Dissociationsstufe σ haben; σ' und σ'' sollen die Constanten der einzelnen Carboxyle für die zweite Dissociationsstufe sein. Die betreffenden Größen für die früher betrachtete substituierte Säure seien s , s' , s'' . In Übereinstimmung mit der bei Aufstellung der Gleichungen 10) und 11) gewählten Bezeichnung sollen sich die Indices auf folgende Reactionen beziehen: α' und k' auf die Reaction $A(\text{COOH})'(\text{COOH})'' = A(\text{COO}^-)'(\text{COOH})'' + \text{H}^+$, σ' und s' auf die Reaction $A(\text{COO}^-)'(\text{COOH})'' = A(\text{COO}^-)'(\text{COO}^-)'' + \text{H}^+$. α'' , k'' , σ'' und s'' beziehen sich dann auf die Reactionen mit den isomeren einwertigen Ionen. Man sieht, dass für das erste Carboxyl $(\text{COOH})'$ die Constante der ersten Dissociationsstufe α' oder k' , die der zweiten Dissociationsstufe σ'' oder s'' ist.

Die Annahme, dass der Einfluss der Substitution auch bei den Constanten der zweiten Dissociationsstufe durch Factoren ausdrückbar sei, die von anderen gleichzeitig anwesenden Substituenten unabhängig sind, führt zu den Gleichungen:

$$\sigma' = \chi''\varphi(\text{COO}^-, \gamma), \quad \sigma'' = \chi'\varphi(\text{COO}^-, \gamma). \quad \dots 27)$$

Daraus folgt nach Gleichung 16):

$$\sigma = \frac{\chi' \chi'' \varphi(\text{COO}\bar{\text{O}}, \gamma)}{\chi' + \chi''} \quad \dots 28)$$

Ferner hat man:

$$\left. \begin{aligned} s' &= \sigma' \varphi^{(n)}(M, \beta) = \chi'' \varphi(\text{COO}\bar{\text{O}}, \gamma) \varphi^{(n)}(M, \beta). \\ s'' &= \sigma'' \varphi^{(n)}(M, \alpha) = \chi' \varphi(\text{COO}\bar{\text{O}}, \gamma) \varphi^{(n)}(M, \alpha). \end{aligned} \right\} \quad \dots 29)$$

$$s = \frac{\chi' \chi'' \varphi(\text{COO}\bar{\text{O}}, \gamma) \varphi^{(n)}(M, \alpha) \varphi^{(n)}(M, \beta)}{\chi' \varphi^{(n)}(M, \alpha) + \chi'' \varphi^{(n)}(M, \beta)} \quad \dots 30)$$

Für symmetrische Dicarbonsäuren vereinfachen sich die Formeln. Ist $\chi' = \chi'' = \chi$, so ist die nicht substituierte Säure, deren Constanten α und σ sind, symmetrisch. Die Formeln 23), 26), 28) und 30) gehen dann über in:

$$\alpha = 2\chi f(\text{COOH}, \gamma). \quad \dots 31)$$

$$k = \chi f(\text{COOH}, \gamma) [f^{(n)}(M, \alpha) + f^{(n)}(M, \beta)]. \quad \dots 32)$$

$$\sigma = \frac{\chi}{2} \varphi(\text{COO}\bar{\text{O}}, \gamma). \quad \dots 33)$$

$$s = \frac{\chi \varphi(\text{COO}\bar{\text{O}}, \gamma) \varphi^{(n)}(M, \alpha) \varphi^{(n)}(M, \beta)}{\varphi^{(n)}(M, \alpha) + \varphi^{(n)}(M, \beta)}. \quad \dots 34)$$

Ist auch die substituierte Säure symmetrisch, so ist $f^{(n)}(M, \alpha) = f^{(n)}(M, \beta)$. Dann gehen die Gleichungen 32) und 34) über in

$$k = 2\chi f(\text{COOH}, \gamma) f^{(n)}(M, \alpha). \quad \dots 35)$$

$$s = \frac{\chi}{2} \varphi(\text{COO}\bar{\text{O}}, \gamma) \varphi^{(n)}(M, \alpha). \quad \dots 36)$$

Betrachtet man unsymmetrische Säuren und lässt die Annahme fallen, dass die Wirkungen der Substituenten sich gegenseitig nicht beeinflussen, so werden die Formeln complicierter. Dann sind die Factoren für COOH und COO $\bar{\text{O}}$ in γ -Stellung nicht dieselben, wenn die Substitution in der Säure mit der Constante χ' oder in der Säure mit χ'' erfolgt. Man hat also bei Eintritt nur eines weiteren Substituenten:

$$\begin{aligned}
 k' &= \chi' f_1(\text{COOH}, \gamma) f(M, \alpha) \\
 k'' &= \chi'' f_2(\text{COOH}, \gamma) f(M, \beta) \\
 s' &= \chi' \varphi_2(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma) \varphi(M, \beta) \\
 s'' &= \chi' \varphi_1(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma) \varphi(M, \alpha).
 \end{aligned}
 \quad \dots 37)$$

Die **Beziehungen zwischen den f und φ** ergeben sich nun aus der Gleichung 12). Setzt man die Werte aus den Gleichungen 37) ein, so erhält man:

$$\frac{\varphi(M, \alpha)}{\varphi(M, \beta)} = \frac{f(M, \alpha)}{f(M, \beta)} \cdot \frac{f_1(\text{COOH}, \gamma)}{f_2(\text{COOH}, \gamma)} \cdot \frac{\varphi_2(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma)}{\varphi_1(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma)}.$$

Das ist die allgemeinste Form der **Beziehungen** zwischen den **Factoren**.

Wenn aber die **Factoren** der **Substituenten** durch andere **Substituenten** nicht beeinflusst werden, so wird $f_1(\text{COOH}, \gamma) = f_2(\text{COOH}, \gamma)$; ebenso werden die $\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma)$ gleich. In diesen Fällen lassen sich die **Affinitätsconstanten** der **Säuren** mit Hilfe von **Factoren** berechnen, die nur von der **Natur** und **Stellung** der **Substituenten** abhängen. In Wirklichkeit trifft das zwar fast nie genau, aber häufig annähernd zu. Sämtliche **Formeln**, welche unter der **Annahme** der **Unabhängigkeit** der **Factoren** von anderen **Substituenten** aufgestellt sind, gelten daher nur für jene **Säuren**, deren **Affinitätsconstanten** sich aus von anderen **Substituenten** unabhängigen **Factoren** berechnen lassen, und unter der **Voraussetzung**, dass auch die $\varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma)$ von anderen **Substituenten** unabhängig sind; überdies sind sie nur **Näherungsformeln**, da die zugrunde liegende **Voraussetzung** nur näherungsweise gilt.

Führt man also die **Voraussetzung** der **Unabhängigkeit** der **Factoren** von anderen **Substituenten** ein, so geht die obige **Beziehung** zwischen den f und φ über in

$$\frac{\varphi(M, \alpha)}{f(M, \alpha)} = \frac{\varphi(M, \beta)}{f(M, \beta)} = C.$$

(Diese Gleichung gilt auch, wenn die **Factoren** von anderen **Substituenten** nicht unabhängig, dafür aber die **Säuren** symmetrisch sind.)

Das heißt: Das Verhältnis zwischen den Factoren der ersten und zweiten Dissociationsstufe ist von der Stellung, in der der Substituent eintritt, unabhängig; es könnte aber von der Natur des Substituenten abhängen. Es lässt sich aber weiter zeigen, dass C gleich Eins gewählt werden muss, dass also die Factoren der ersten und zweiten Dissociationsstufe gleich sind.

Zu diesem Zwecke soll eine symmetrisch substituierte zweibasische Säure (man denke z. B. an β -Chlorglutarsäure) betrachtet werden. Geht man von der nicht substituierten einbasischen Säure (n -Buttersäure) aus, so hat man nach Formel 33) für die nicht substituierte zweibasische Säure

(Glutarsäure) $\sigma = \frac{\chi}{2} \varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma)$ und nach 36) für die substituierte

zweibasische Säure $s = \frac{\chi}{2} \varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma) \varphi(M, \beta)$. Man kann aber

auch von der substituierten einbasischen Säure (β -Chlorbuttersäure) ausgehen, deren Dissociationsconstante χ_1 sei. Dann ist $\chi_1 = \chi f(M, \beta)$. Für die substituierte zweibasische Säure erhält man dann nach Gl. 33) $s = \frac{\chi_1}{2} \varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma) = \frac{\chi}{2} f(M, \beta) \varphi(\text{CO}\bar{\text{O}}, \gamma)$.

Durch Gleichsetzung der beiden Ausdrücke für s folgt $f(M, \beta) = \varphi(M, \beta)$. In Worten ausgedrückt, ist der wesentliche Inhalt dieses Beweises folgender: Bei der Ableitung der Constanten der zweiten Dissociationsstufe substituirter Säuren aus den Constanten nicht substituirter einbasischer Säuren handelt es sich um eine Reihe von Multiplicationen. Die zu wählenden Factoren sind von der Reihenfolge der Multiplicationen unabhängig, wenn sie von der Gegenwart anderer Substituenten nicht abhängen. Daher ist es nicht zulässig, verschiedene Factoren anzuwenden, je nachdem die zu substituierende Verbindung bereits die Gruppe $\text{CO}\bar{\text{O}}$ enthält oder nicht.

Wo die gegenseitige Beeinflussung der Wirkung der Substituenten vernachlässigt werden kann, gilt also der Satz: Die Factoren für den Einfluss der Substituenten auf die Constanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe sind gleich. Dieser Satz deckt sich nicht mit dem am Anfange dieses Abschnittes erwähnten Satze von Noyes, wie noch näher darzulegen sein wird. Zunächst soll er an der Hand

der Erfahrung geprüft werden, und zwar an den Beziehungen zwischen den Constanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe derselben Säure, sowie an den Beziehungen der Constanten verwandter Säuren.

Für $f = \varphi$ bekommt man einfache Formeln, welche die **Beziehungen zwischen den Constanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe** ausdrücken. Durch Multiplication der Gleichungen 26) und 30) erhält man

$$ks = \chi' \chi'' f(\text{COOH}, \gamma) \varphi(\text{COO}^-, \gamma) f^{(n)}(M, \alpha) f^{(n)}(M, \beta) \dots 38)$$

Verwendet man die mit 10^6 multiplicierten Constanten, so hat man für Nitroterephthalsäure folgende Werte, welche gleich sein sollen (ks gef. bedeutet das Product der Constanten, ks ber. den auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Ausdruck):

$$ks \text{ gef.} = 18700 \times 200 = 374000;$$

$$ks \text{ ber.} = 60^2 \times 2 \cdot 62 \times 0 \cdot 63 \times 103 \times 5 \cdot 75 = 352000.$$

Ferner findet man mit meinen s -Werten:

	ks	
	gef.	ber.
Oxyterephthalsäure.....	121000	146000
Bromterephthalsäure	471000	325000

Die Übereinstimmung ist ausreichend. Andere prüfbare Fälle von unsymmetrischen Säuren finden sich in meinem Zahlenmateriale nicht.

Für symmetrische Dicarbonsäuren bekommt man einen sehr viel einfacheren Ausdruck, indem man Gleichung 35) durch Gleichung 36) dividirt. Das Ergebnis ist:

$$\frac{k}{s} = \frac{4f(\text{COOH}, \gamma)}{\varphi(\text{COO}^-, \gamma)} \dots 39)$$

Die Formel sagt: Bei allen symmetrischen Dicarbonsäuren, welche die Carboxyle in derselben Stellung haben, hat das Verhältnis zwischen den

Constanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe denselben Wert. Der Wert dieses Verhältnisses ist um so größer, je benachbarter die Carboxyle sind; denn bei ihrer Annäherung steigt $f(\text{COOH}, \gamma)$ und sinkt $\varphi(\text{COO}^-, \gamma)$.

Meine Zahlen liefern folgende Bestätigung für Formel 39):

Sulfodiessigsäure gibt $\frac{k}{s} = 27$, Sulfodipropionsäure 28.

Die Zahlen von Smith geben folgende Reihen: Malonsäure 1600, Äthylmalonsäure 2400, (*i*-Propylmalonsäure 3600), Heptylmalonsäure 1700, Octylmalonsäure 1500, Methylmalonsäure 1100, Dimethylmalonsäure 2500, (Benzylmalonsäure 3100). Mit Ausnahme der eingeklammerten Säuren ist die Übereinstimmung ausreichend. Ganz andere Werte geben jene substituierten Malonsäuren, deren Affinitätsconstanten nicht aus den Factoren berechnet werden können¹ und für die daher Formel 39) nicht gilt. Man findet Methyläthylmalonsäure 9000, Diäthylmalonsäure 41000, Dipropylmalonsäure 220000.

Ferner hat man Bernsteinsäure 29, Weinsäure 16 (dagegen *s*-Dimethylbernsteinsäuren 150 und 230); Glutarsäure 18, Dimethylglutarsäuren 39 und 33; Adipinsäure 16, Dimethyladipinsäuren 25. Die Übereinstimmung ist ausreichend.

Für das **Verhältnis der zweiten Dissociationsconstanten einer substituierten und einer nicht substituierten Dicarbonsäure** bekommt man eine Formel, indem man die Gleichung 30) durch Gleichung 28) dividiert und die χ mittelst der Gleichungen 23) und 26) eliminiert. Man erhält

$$\frac{s}{\sigma} = \frac{\gamma}{k} f^{(n)}(M, \alpha) f^{(n)}(M, \beta). \quad \dots 40)$$

Ist die nicht substituierte Säure symmetrisch, so erhält man außerdem aus den Gleichungen 33) und 34):

$$\frac{s}{\sigma} = \frac{2f^{(n)}(M, \alpha) f^{(n)}(M, \beta)}{f^{(n)}(M, \alpha) + f^{(n)}(M, \beta)}. \quad \dots 41)$$

¹ Wegscheider, Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren. Monatshefte für Chemie, 23, 303 (1902).

Ist auch die substituierte Säure symmetrisch,¹ so folgt aus den Gleichungen 33) und 36) unter Mitbenützung von 31) und 32) [wobei $f^{(n)}(M, \alpha) = f^{(n)}(M, \beta)$]:

$$\frac{s}{\sigma} = f^{(n)}(M, \alpha) = \frac{k}{\alpha} . \quad \dots 42)$$

Die Formeln für $\frac{s}{\sigma}$ können auch noch angewendet werden, wenn man zwar nicht die Constanten der nicht substituierten Säure kennt, wohl aber die Constanten zweier substituirter Säuren (s und s_1), die sich durch verschiedene Substitutionen von derselben Muttersubstanz ableiten. Dann ist $\frac{s}{s_1} = \frac{s}{\sigma} : \frac{s_1}{\sigma}$. Setzt man hier die Werte der Verhältnisse $\frac{s}{\sigma}$ aus 40), 41) oder 42) ein, so fallen die Constanten der nicht substituierten Säure heraus. Für symmetrische Dicarbonsäuren erhält man:

$$\frac{s}{s_1} = \frac{k}{k_1} . \quad \dots 43)$$

Die Formeln 42) und 43) sagen: Bei symmetrischen Dicarbonsäuren, die sich nur durch die substituierenden Gruppen unterscheiden, verhalten sich die Constanten der zweiten Dissociationsstufe wie die der ersten.

Die Prüfung der Formeln für $\frac{s}{\sigma}$ an der Hand der Zahlen von Smith ergibt Folgendes:

Die substituierten Malonsäuren sind sämtlich symmetrisch und sollen daher der Formel 42) gehorchen, wenn man α und σ auf Malonsäure bezieht. Abweichungen sind wie immer bei jenen Säuren zu erwarten, deren Affinitätsconstanten sich nicht aus den Factoren berechnen lassen. Man findet:

¹ In diesem Falle gelten die Gleichungen $\frac{s}{\sigma} = \varphi^{(n)}(M, \alpha)$ und $\frac{k}{\alpha} = f^{(n)}(M, \alpha)$, falls die Gleichheit der f und φ nicht vorausgesetzt werden kann. Man könnte daher aus Beobachtungen an symmetrischen Dicarbonsäuren die Verhältnisse $\varphi : f$ berechnen.

	$\frac{s}{\sigma}$	$\frac{k}{\alpha}$
Methylmalonsäure	0·76	0·54
Äthylmalonsäure	0·54	0·8
<i>i</i> -Propylmalonsäure	0·35	0·8
Heptylmalonsäure	0·61	0·65
Octylmalonsäure	0·65	0·60
Benzylmalonsäure	0·49	1·0
Dimethylmalonsäure	0·31	0·48
$\alpha\alpha$ -Tetramethyldicarbonsäure	0·30	0·52

Dagegen:

$\alpha\alpha$ -Trimethyldicarbonsäure	0·12	14
β -Benzoyl- <i>i</i> -bernsteinsäure	0·47	1·6
Methyläthylmalonsäure	0·17	1·0
Diäthylmalonsäure	0·18	5·0
Dipropylmalonsäure	0·05	7
Methylbenzylmalonsäure	0·12	1·7

Das Ergebnis der Rechnung entspricht, was die Größe der Abweichungen betrifft, in der überwiegenden Mehrzahl hinreichend den Erwartungen, zumal die $\frac{s}{\sigma}$ und $\frac{k}{\alpha}$ sich auf verschiedene Temperaturen beziehen. Bedenklich ist es aber für die Factorentheorie, dass die Zahlen von Smith für monoalkylierte Malonsäuren ganz unzweideutig der Regel entsprechen, dass dem größeren k das kleinere s entspricht, während die Theorie das Gegentheil fordert. Ähnliches gilt für die alkylierten Glutarsäuren und Adipinsäuren.

Bei den symmetrisch substituierten Bernsteinsäuren zeigt sich qualitativ die von der Theorie verlangte Beziehung, indem dem größeren k das größere s entspricht. Ziffermäßige Übereinstimmung ist bei den symmetrisch dialkylierten Bernsteinsäuren nicht vorhanden und auch nicht zu erwarten, da sich die k nicht mit Hilfe der Factoren berechnen lassen. Die Weinsäure liefert $\frac{s}{\sigma} = 26$, $\frac{k}{\alpha} = 15$. Der von mir corrigierte s -Wert (40) gibt $\frac{s}{\sigma} = 17$.

Berechnet man die Zahlen von Smith für monosubstituierte Bernsteinsäuren nach Formel 40) unter der Annahme, dass die für 25° abgeleiteten Factoren auch bei 100° gelten, so findet man:

	$\frac{s}{\sigma}$	$\frac{z}{k} f(M, \alpha) f(M, \beta)$
Äpfelsäure.....	3·6	3·2
Methylbernsteinsäure	0·70	0·95
Äthylbernsteinsäure	0·57	1·23
Propylbernsteinsäure	0·52	1·06

Die Übereinstimmung ist bei der Äpfelsäure gut, bei den Alkylbernsteinsäuren mangelhaft. Das letztere ist zu erwarten. Denn Alkyle in α -Stellung haben je nach der Constitution der Säure drei verschiedene Factoren und entsprechen daher nicht der Voraussetzung, dass die Factoren durch andere Substituenten nicht beeinflusst werden.

Die von mir gegebenen s -Werte stimmen mit den Formeln im ganzen etwas besser. Selbstverständlich dürfen nur Säuren herangezogen werden, deren k -Werte aus den Factoren berechenbar sind.

Die Formel 42) kann an der Sulfodiessigsäure und α -Sulfodipropionsäure geprüft werden. Man findet $\frac{s}{\sigma} = 0·77$, $\frac{k}{z} = 0·78$.

Im übrigen ist nur der Vergleich substituierter Säuren nach der aus Gleichung 40) folgenden Formel

$$s = \frac{k_1 f^{(n)}(M, \alpha) f^{(n)}(M, \beta)}{k f^{(n)}(M_1, \alpha_1) f^{(n)}(M_1, \beta_1)} s_1 \quad \dots 44)$$

möglich.

Bezieht man s_1 , k_1 u. s. w. auf Chlorbernsteinsäure, so erhält man folgende Werte:

	10°s berechnet	10°s gefunden
Äpfelsäure	9·0	7·5
Weinsäure	71	45
Brombernsteinsäure	37	39
α -Äthylbrombernsteinsäure	38	36
β -Äthylbrombernsteinsäure	30	64
Brombrenzweinsäure	26	51

Die beiden letzten Säuren geben auch bei der Berechnung der k aus den Factoren keine Übereinstimmung und sind daher auszuschneiden. Außerdem ist aber auch bei der Weinsäure die Übereinstimmung mangelhaft, dagegen bei der Äpfelsäure, Brombernsteinsäure und Äthylbrombernsteinsäure gut.

Bezieht man ferner s_1 und k_1 auf Nitroterephthalsäure, so erhält man:

	$10^6 s$ berechnet	$10^6 s$ gefunden
Bromterephthalsäure	56	76
Oxyterephthalsäure	58	45

Entsprechend der Regel von Noyes verhalten sich die Sulfodiessigsäuren, die hydroxylierten Bernsteinsäuren und die substituierten Terephtalsäuren. Bei den halogensubstituierten Bernsteinsäuren und bei den Diglykolsäuren trifft weder die Regel von Noyes, noch die von Smith zu.

Im ganzen kann die **Übereinstimmung der Beobachtungen mit den Formeln** nicht als gut bezeichnet werden. Man kann daher nicht sagen, dass sie eine zweifellose Bestätigung für die den Formeln zugrunde liegende Annahme bilden, dass der Einfluss der Substitution bei den Dissociationsconstanten sowohl der ersten, als der zweiten Stufe durch Factoren ausgedrückt werden kann, welche im wesentlichen nur von der Natur und Stellung der Substituenten, aber nicht (oder nur wenig) von der Gegenwart anderer Substituenten abhängen.

Aber noch weniger kann gesagt werden, dass diese Annahme, die jedenfalls nur als eine Annäherung zu betrachten ist, auch für jene Fälle widerlegt sei, in denen sich die Factorentheorie für die Constanten der ersten Dissociationsstufe bewährt. Es kann nicht verkannt werden, dass in jenen Fällen, wo die Abhängigkeit der Factoren von anderen Substituenten dadurch auffällig zu Tage tritt, dass die Constanten der ersten Stufe von den berechneten stark abweichen, auch die hier gegebenen Gleichungen für die Constanten der zweiten Stufe sich als völlig ungiltig erweisen, dass sie dagegen in jenen Fällen, in denen allein ihre Giltigkeit erwartet werden kann, eine wenn auch sehr rohe Annäherung an die Thatsachen liefern. Die auch hier vorhandenen Abweichungen kommen vielleicht zu

einem erheblichen Theile auf Rechnung der Unsicherheit der benützten Constanten; im übrigen sind sie der wohl in allen Fällen vorhandenen Beeinflussung der Factoren durch andere Substituenten zuzuschreiben. Diese Beeinflussung bringt es auch mit sich, dass die Factoren für die erste und zweite Dissociationsstufe nie als genau gleich betrachtet werden dürfen; denn als beeinflussender Substituent erscheint für die erste Stufe COOH , für die zweite dagegen COO^- .

Über die **Natur der Beeinflussung der Factoren durch Substituenten** kann man sich bei den dialkylierten Malonsäuren eine anschauliche Vorstellung machen. Nimmt man an, dass die Carboxyle der Malonsäure einander umso näher rücken, je größer die Alkyle sind,¹ so muss durch diese Annäherung ein rasches Anwachsen der $f(\text{COOH})$ und eine Abnahme der $\varphi(\text{COO}^-)$ bewirkt werden. Hiedurch ist die Thatsache, dass bei dialkylierten Malonsäuren die Constante der ersten Dissociationsstufe mit der Größe des Alkyls rasch wächst und dass gleichzeitig die Constante der zweiten Stufe abnimmt, auf die in anderen Fällen erwiesenen Regeln zurückgeführt, dass Annäherung der Carboxyle die $f(\text{COOH})$ erhöht und die $\varphi(\text{COO}^-)$ erniedrigt. Umgekehrt wird man in der Chlor-malonsäure eine größere Entfernung der Carboxyle anzunehmen haben als in der Malonsäure.

Unsere Structurformeln sind eben nur ein unvollständiger Ausdruck der Thatsachen. Wenn man bei den Factoren die Stellung nur im Sinne der Structurformeln berücksichtigt, so trägt man nicht allen thatsächlich vorhandenen Stellungsunterschieden Rechnung.

Schließlich ist noch zu erörtern, wie sich der Widerspruch zwischen den **Regeln von Smith und Noyes** aufklärt. Über die Fälle, bei denen die hier entwickelte Form der Factorentheorie völlig versagt, lässt sich nichts allgemeines sagen. Für jene Fälle, wo die Formeln dieses Abschnittes eine ausreichende Annäherung darstellen, gilt Folgendes:

¹ Eine ähnliche Annahme ist bereits von Bone und Sprankling (Transactions of the Chem. Soc., 77, 1307) behufs Deutung der ersten Dissociationsconstanten alkylierter Bernsteinsäuren gemacht worden. (Anmerkung bei der Correctur.)

Die Theorie fordert die Giltigkeit des Satzes von Noyes für einen Fall, für den er von Noyes nicht aufgestellt wurde, nämlich für die Constanten der einzelnen Carboxyle. Für die beiden Carboxyle derselben Säure folgt das aus Gleichung 13) sogar unabhängig von der Factorentheorie. Für die einzelnen Carboxyle verschiedener substituierter Säuren mit gleicher Stellung der Carboxyle folgt es aus den Gleichungen 24) und 29) unter Berücksichtigung von $f(M, \alpha) = \varphi(M, \alpha)$. Man erhält $\frac{k'}{z'} = \frac{s''}{\sigma''} = f(M, \alpha)$.

Für die Gesamtconstanten der zweibasischen Säuren dagegen kann der Satz von Noyes nicht ausnahmslos gelten. Die Theorie fordert allerdings seine Giltigkeit für symmetrische Dicarbonsäuren [Formeln 42), 43)]. Für unsymmetrische Dicarbonsäuren dagegen gelten die Gleichungen 40) und 44); nach diesen ist das Verhältnis der Constanten der zweiten Dissociationsstufe zweier Dicarbonsäuren, von denen die eine als Substitutionsproduct der anderen aufgefasst werden kann, gleich dem reciproken Werte des Verhältnisses der Constanten der ersten Stufe, multipliciert mit einem von der Natur und Stellung der Substituenten abhängigen Factor. Von dem Werte dieses Factors hängt es ab, ob die Regel von Noyes oder von Smith zutrifft. Ist z. B. die nicht substituierte Säure symmetrisch, die substituierte unsymmetrisch und haben $f^{(n)}(M, \alpha)$ den Wert 0·2, $f^{(n)}(M, \beta)$ den Wert 1, so ist nach Gleichung 31) und 32) $\frac{k}{z} = 0\cdot6$ und nach Gleichung 41) $\frac{s}{\sigma} = 0\cdot33$. In diesem Falle gilt die Regel von Noyes. Ist dagegen $f^{(n)}(M, \alpha) = 0\cdot2$, $f^{(n)}(M, \beta) = 2\cdot8$, so ist $\frac{k}{z} = 1\cdot5$, $\frac{s}{\sigma} = 0\cdot37$, und es gilt die Regel von Smith.

Die Theorie verlangt also (für jene Säuren, auf die sie überhaupt anwendbar ist), dass symmetrische Dicarbonsäuren der Regel von Noyes gehorchen, während bei unsymmetrischen Säuren keine allgemeine Regel gilt. Die Erfahrung steht damit insoferne in Einklang, als sich die Regel von Smith in der That ebenso wie die von Noyes als nicht allgemein

giltig erweist; die Beispiele aus den von mir berechneten s -Werten entsprechen sogar überwiegend der Regel von Noyes. Dass Smith seine Regel in den meisten Fällen bestätigen konnte, liegt nur an der Einseitigkeit seines Versuchsmaterials.

Ich glaube sagen zu können, dass die Übertragung der Factorentheorie auf die Constanten der zweiten Dissociationsstufe immerhin geeignet ist, die Beziehungen zwischen diesen Constanten und der Constitution der Säuren einigermaßen aufzuklären; aber diese Beziehungen sind ziemlich verwickelt und nicht durch eine einfache Regel auszudrücken.

Zusammenfassung.

1. Es werden die allgemeinen Grundlagen der Theorie der stufenweisen Dissociation symmetrischer zweibasischer Säuren dargelegt.

2. Die moleculare Leitfähigkeit symmetrischer zweibasischer Säuren wird als Function der Concentrationen und Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen ausgedrückt.

3. Die Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Ionen sind von Annahmen über ihre Wertigkeit unabhängig. Es gibt daher keinen Unterschied zwischen äquivalenter und molecularer Wanderungsgeschwindigkeit. Die Gleichungen für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen aus den Überführungszahlen und Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung gelten in genau gleicher Form für einwertige oder mehrwertige Ionen und sind von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen völlig unabhängig. Ferner wird die Beziehung zwischen der äquivalenten und molecularen Leitfähigkeit formuliert.

4. Die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Anionen der Carbonsäuren von größerer Atomzahl sind ebenso wie die der einwertigen Anionen im wesentlichen nur von der Zahl der Atome in der Molekel abhängig, dagegen nur wenig von deren Natur und Anordnung. Es wird eine Tabelle gegeben, welche gestattet, die Wanderungsgeschwindigkeiten zweiwertiger Anionen bei 25° C. aus der Atomzahl zu schätzen. Für Anionen von gleicher Atomzahl ist die Wanderungsgeschwindigkeit

keit umso größer, je größer ihre Wertigkeit ist. Unter der Annahme, dass die Zahl der Ladungen den Reibungswiderstand der Ionen nicht beeinflusst, fordert die Theorie, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Anionen von gleicher (und nicht zu kleiner) Atomzahl proportional der Wertigkeit sind. In Wirklichkeit ist das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten kleiner als das der Wertigkeiten. Daher muss angenommen werden, dass der Reibungswiderstand unter sonst gleichen Umständen mit der Zahl der an einem Ion haftenden Ladungen steigt. Eine denkbare Erklärung dafür ist die, dass unter sonst gleichen Umständen infolge der Abstoßung gleichnamiger Ladungen das Volum eines Ions umso größer ist, je mehr Ladungen es enthält.

5. Es werden Formeln für die Berechnung der Concentrationen der ein- und zweiwertigen Ionen, sowie der Constanten der zweiten Dissociationsstufe aus Leitfähigkeitsmessungen an symmetrischen zweibasischen Säuren gegeben.

6. Es wird die Theorie der stufenweisen Dissociation unsymmetrischer zweibasischer Säuren entwickelt und gezeigt, dass die Ionenconcentrationen und die Constante der zweiten Dissociationsstufe auch in diesem Falle (und zwar sowohl aus der Leitfähigkeit der freien Säuren, als auch aus der Zuckerinversion durch die sauren Salze) in derselben Weise berechnet werden können wie bei symmetrischen Säuren, so lange es nur auf die Gesamtconcentration der einwertigen Ionen ankommt. Es wird die Beziehung zwischen der Gesamtconstante der Säure und den Constanten der einzelnen sauren Gruppen für die zweite Dissociationsstufe entwickelt. Ferner wird gezeigt, wie die Constanten der einzelnen sauren Gruppen einer unsymmetrischen zweibasischen Säure geschätzt werden können.

7. Es wird gezeigt, wie die Ionenconcentrationen und die molecularen Leitfähigkeiten für verschiedene Verdünnungen bei zweibasischen Säuren berechnet werden können, wenn die Constanten der beiden Dissociationsstufen bekannt sind.

8. Es werden die Constanten der zweiten Dissociationsstufe für 35 zweibasische und 4 dreibasische Säuren aus den vorliegenden Beobachtungen über das Leitvermögen berechnet.

9. Es wird der Einfluss der Beobachtungsfehler und der Fehler der in die Rechnung eintretenden Constanten auf die erhaltenen Dissociationsconstanten erörtert. Ferner werden die bei Anwendung von Näherungsformeln vorkommenden Fehler besprochen. Es wird gezeigt, dass die aus der Zuckerinversion bei 100° erhaltenen Werte der zweiten Dissociationsconstante unsicherer sind, als bisher angenommen wurde, da bei der Berechnung dieser Versuche die Affinitätsconstante bei 25° statt der bei 100° benützt wurde. Hiedurch können Fehler von 50% entstehen. Die Vernachlässigung des Dissociationsgrades des sauren Salzes bewirkt sehr viel geringere, aber immerhin auch merkbare Fehler. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit nicht nur der aus der Leitfähigkeit der Säuren, sondern auch der aus der Zuckerinversion erhaltenen Werte und mit Rücksicht darauf, dass sich die vorliegenden Zahlen auf verschiedene Temperaturen beziehen, ist ihre Übereinstimmung ausreichend.

10. Es wird die Annahme gemacht, dass die Constanten der zweiten Dissociationsstufe für die einzelnen Carboxyle substituierter Dicarbonsäuren sich in ähnlicher Weise mit Hilfe von Factoren berechnen lassen, wie die Constanten der ersten Stufe. Diese Annahme führt zur Aufstellung von Factoren für negativ geladenes COO^- als Substituent, da in einwertigen Ionen mehrbasischer Carbonsäuren diese Gruppe als Substituent betrachtet werden kann. Es werden Zahlenwerte zur Kennzeichnung der Größenordnung dieser Factoren gegeben.

Für jene Dicarbonsäuren, deren Affinitätsconstanten sich mit Hilfe von Factoren berechnen lassen, die nur von der Natur der Substituenten und ihrer Stellung zu den Carboxylen, aber nicht von der Gegenwart anderer Substituenten abhängen, wird gezeigt, dass die Factoren für den Einfluss der Substituenten auf die Constanten der zweiten Dissociationsstufe den Factoren der ersten Dissociationsstufe gleich sein müssen. Dieser Satz gilt nur näherungsweise, da auch die Berechnung der Affinitätsconstanten nur näherungsweise möglich ist. Aus ihm ergeben sich einfache Formeln für die Beziehungen zwischen den Constanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe an derselben Säure, sowie für die Verhältnisse der zweiten Dissociationsconstanten substituierter und nicht substituierter

Dicarbonensäuren. Die Prüfung dieser Formeln an den Beobachtungen ergibt, dass eine rohe Annäherung erzielt wird; daher können die zugrunde liegenden Annahmen als näherungsweise richtig angesehen werden.

Die bei dialkylierten Malonsäuren auftretende Beeinflussung der Factoren durch die anderen vorhandenen Substituenten lässt sich als eine Lageänderung der Carboxyle beim Eintritte von Alkylen auffassen. Die Strukturformeln erweisen sich demnach als ein unvollständiger Ausdruck für die gegenseitige Stellung der einzelnen Gruppen in der Molekel.

Aus den gemachten Annahmen ergibt sich, dass weder die von Noyes, noch die von Smith aufgestellte Regel über den Einfluss der Constitution auf die Constanten der zweiten Dissociationsstufe allgemein gültig sein kann. In der That ergeben auch die Beobachtungen, dass dieser Einfluss nicht durch eine einfache Regel dargestellt werden kann.
