

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XXVII. Abhandlung:

Über die Nitrohemipinestersäuren

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und **Noe L. Müller**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1912.)

Bei den Versuchen über die Veresterung der Nitrohemipinensäure und die Nitrierung der Hemipinestersäuren, die auf Veranlassung des einen von uns von den Herren P. v. Rušnov und H. Strauch ausgeführt wurden,¹ hatten sich drei Stoffe von konstanten Eigenschaften ergeben (Schmelzpunkte 147 bis 149°, 115 bis 117° und 140 bis 142°), welche die Zusammensetzung von Nitrohemipinmethylestersäuren hatten und sich von derselben Nitrohemipinensäure ableiteten. Da die drei Stoffe auch nach dem Auflösen verschieden blieben, konnten sich unter ihnen keine polymorphen Formen befinden. Da sich andererseits von der Nitrohemipinensäure nur zwei isomere Estersäuren ableiten können, mußte der Schluß gezogen werden, daß eine der drei Estersäuren sich von einer tautomeren Form der Nitrohemipinensäure ableite. Die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes hat aber diesen Schluß hinfällig gemacht, und zwar in der Weise, daß eine der Grundlagen des Schlusses, nämlich die Annahme, daß die Estersäure vom Schmelzpunkt

¹ Mon. f. Chem., 29, 541, 557 (1908).

115 bis 117° eine chemisch einheitliche Substanz sei, sich als irrig erwiesen hat. Zwar sind die früher mitgeteilten Beobachtungen, denen zufolge diese Estersäure beim Umkrystallisieren aus Benzol konstante Eigenschaften zeigt, richtig und auch beim Umkrystallisieren aus Wasser kann sie mit unveränderten Eigenschaften wiedergewonnen werden. Auch die mikroskopische Prüfung, die neben einzelnen besser ausgebildeten Krystallen nur unregelmäßige Schollen erkennen ließ, lieferte keinen entscheidenden Beweis für die Heterogenität der Substanz. Aber es hat sich gezeigt, daß man aus ihr beim Umkrystallisieren aus nicht zu konzentrierter wässriger Lösung die bei 140° schmelzende Estersäure abscheiden kann.

Wenn auch wegen der leichten Verseifbarkeit der bei 147° schmelzenden Estersäure durch Wasser die letztere nicht aus der bei 115° schmelzenden gewonnen werden konnte, so stehen doch die Beobachtungen mit der Annahme in Einklang, daß die Estersäure vom Schmelzpunkt 115° das eutektische Gemisch der beiden anderen ist und ungefähr zu zwei Dritteln aus der bei 140 bis 142° schmelzenden 2(*b*)-Estersäure, zu einem Drittel aus der bei 147 bis 149° schmelzenden 1(*a*)-Estersäure besteht. Dabei bleibt dahingestellt, ob das eutektische Gemisch aus den reinen Stoffen besteht oder ob sie Mischkrystalle mit Mischlücke bilden, die dann das Eutektikum zusammensetzen. Als eutektisches Gemisch zeigt die Estersäure natürlich einen scharfen Schmelzpunkt und konnte daher nicht als ein Gemisch erkannt werden, solange nicht die Trennung durch ein Lösungsmittel gelang. Daß Benzol und bei den früheren Versuchen auch Wasser eine Trennung des scharf schmelzenden Gemisches nicht bewirkte, beruht darauf, daß die für beide Estersäuren gesättigten Lösungen diese in ungefähr demselben Mengenverhältnis enthalten wie das eutektische Gemisch und daß die Übersättigung für beide Estersäuren ungefähr gleich leicht aufgehoben wird.¹ Bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen mit nicht zu konzentrierten

¹ Vgl. die in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinende Mitteilung des einen von uns: »Eine Fehlerquelle bei der Charakterisierung von chemischen Individuen«.

wässerigen Lösungen, bei denen eine teilweise Trennung gelang, bleibt die Lösung offenbar für die in kleinerer Menge vorhandene Estersäure vom Schmelzpunkt 147° leichter übersättigt. Bei diesen Versuchen haben sich Anzeichen dafür ergeben, daß die Estersäure vom Schmelzpunkt 140° auch in einer labilen Form vom Schmelzpunkt 128° auftreten kann.

Mit der Annahme, daß die bei 115° schmelzende Estersäure ein eutektisches Gemisch der beiden anderen ist, stehen die Schmelzpunkte der künstlich bereiteten Gemische der beiden höher schmelzenden Estersäuren im Einklang; auf diesen Bestimmungen beruht auch die Schätzung des Mengenverhältnisses. Ebenso stehen die Leitfähigkeiten der Estersäuren damit im Einklang.

Somit gibt es nur zwei Nitrohemipinmethylestersäuren: die bei 147 bis 149° schmelzende 1(*b*)-Estersäure und die bei 140 bis 142° schmelzende 2(*b*)-Estersäure, welche letztere wahrscheinlich auch in einer Form vom Schmelzpunkt 128 bis 129° auftreten kann.

Krystallwassergehalt der Estersäuren. Die Estersäuren vom Schmelzpunkt 140 und 115° krystallisieren nach Strauch aus Wasser mit 1 Mol Wasser,¹ jedoch hat Strauch die Schmelzpunkte der aus Wasser krystallisierten Proben nicht bestimmt.

Wir haben gefunden, daß die Estersäure vom Schmelzpunkt 147° und auch die vom Schmelzpunkt 140° ohne Krystallwasser krystallisiert.

Die letztere Bestimmung wurde mit besonderer Sorgfalt gemacht. Die frisch umkrystallisierte, noch feuchte Probe wurde an der Luft stehen gelassen und von Zeit zu Zeit gewogen. Die auf die Zeiteinheit umgerechneten Gewichtsabnahmen nahmen regelmäßig (zuerst langsam, dann rasch) ab. Nach ungefähr 8 Stunden hörte die Abnahme auf. Die Substanz blieb dann beim Stehen an der Luft über Nacht völlig gewichtskonstant. Diese lufttrockene Probe verlor bei 100° nur 0.45% .

Bei der Estersäure vom Schmelzpunkt 147° wurde 24 Stunden auf 100° erhitzt. Da keine Gewichtsabnahme eintrat, erleidet diese Estersäure bei dieser Temperatur noch keine erhebliche Umwandlung in das Anhydrid.

¹ Der für $C_{11}H_{11}O_8N \cdot H_2O$ berechnete Wassergehalt ist dort aus Versehen zu 7.54% angegeben; es soll heißen 5.95% . Der gefundene Wassergehalt stimmt also befriedigend auf 1 H_2O .

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die bei 140° schmelzende Form der 2-Estersäure sowohl mit als ohne Krystallwasser krystallisiert. Doch ist es einfacher, anzunehmen, daß Strauch bei seinen Wasserbestimmungen an den aus Wasser umkrystallisierten Estersäuren vom Schmelzpunkt 115 und 140° jedesmal die mit Krystallwasser krystallisierende Modifikation der 2-Estersäure vom Schmelzpunkt 128° in Händen hatte, die ja aus beiden angewandten Estersäuren beim Umkrystallisieren aus Wasser entstehen kann.

Zur Veresterung der Nitrohemipinsäure.

An den Schlüssen, die seinerzeit über die Veresterung der Nitrohemipinsäure gezogen worden waren,¹ wird durch die Erkenntnis, daß die bei 115° schmelzende Estersäure ein Gemisch ist, nichts Wesentliches geändert. Nimmt man an, daß sie zu einem Drittel aus der *a*-Estersäure besteht, so sind die früheren Ausbeuteangaben bezüglich der Estersäuren in folgender Weise zu ändern:

Angewendet	Einwirkung von	Erhalten	
		<i>a</i> -Estersäure	<i>b</i> -Estersäure
5 g Säure	$\text{CH}_4\text{O}-\text{HCl}$ 1.	1·3 g	2·7 g
6 g Säure	$\text{CH}_4\text{O}-\text{HCl}$ 2.	1·2	2·4
5 g Säure	$\text{CH}_4\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$	0·4	0·9
3 g Säure	CH_4O	0·67	0·50
4·5 g Anhydrid	CH_4O	2·9	0·9
9 g K-Salz	$\text{CH}_3\text{J}-\text{CH}_4\text{O}$ 20 ^h	0·25	—
7 g K-Salz	$\text{CH}_3\text{J}-\text{CH}_4\text{O}$ 40 ^h	0·1	—
3·2 g Neutralester	$\text{KHO}-\text{CH}_4\text{O}$	1·4	0·7

Die *b*-Estersäure bleibt das Hauptprodukt bei der Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Mineralsäuren; die *a*-Estersäure, die bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Kalisalz allein nachgewiesen werden konnte, überwiegt nunmehr noch stärker bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid und überwiegt auch entschieden bei der Verseifung des Neutralesters, wodurch völlige Übereinstimmung

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 29, 541 (1908).

mit den von dem einen von uns aufgestellten Regeln hergestellt wird. Auch bei der Einwirkung von Methylalkohol allein auf die freie Säure überwiegt nunmehr die α -Estersäure etwas, wodurch eine bessere Übereinstimmung (in dem Sinne der früher gegebenen Erörterungen) mit dem Verhalten der Hemipinsäure eintritt; es muß also nunmehr eine etwas raschere intermediäre Anhydridbildung angenommen werden. Im ganzen tritt jetzt noch ausgeprägter als früher die Erscheinung zutage, daß infolge der durch die Nitrogruppe bewirkten Umkehrung der Stärke- und sterischen Verhältnisse der Carboxyle bei der gleichen Reaktion aus Hemipinsäure und Nitrohemipinsäure die Estersäuren mit verschiedener Stellung des Methyls entstehen.

Abscheidung der 2-Estersäure aus der bei 115° schmelzenden Estersäure.

Die bei 115 bis 117° schmelzende Estersäure wurde nach v. Rušnov¹ durch dreistündiges Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße methylalkoholische Lösung der Nitrohemipinsäure dargestellt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurde der Schmelzpunkt 115 bis 119° erreicht. Während Strauch beim Umkrystallisieren aus Wasser keine Veränderung bemerkt hatte,² wurde nunmehr bei der gleichen Reinigung mehr als die Hälfte der Substanz mit dem Schmelzpunkt 138 bis 140° erhalten; der Mischschmelzpunkt mit der bei 140 bis 142° schmelzenden Estersäure ergab ebenfalls 138 bis 140°. Um die Bedingungen näher zu ermitteln, unter denen die Isolierung dieser Estersäure aus der bei 115° schmelzenden möglich ist, wurden noch folgende Versuche gemacht.

1. Als Estersäure vom Schmelzpunkt 115 bis 119° mit der 15fachen Menge Wasser erhitzt wurde, schmolz sie unter dem Wasser und löste sich dann auf. Beim Abkühlen entstand eine milchige Trübung; dann trat Krystallisation ein. Das Auskrystallisierende (mehr als zwei Drittel der angewendeten Substanz) schmolz bei 113 bis 119°; es hatte also keine Trennung statt-

¹ Mon. f. Ch., 29, 547 (1908).

² Ebendort, 570.

gefunden. Die Mutterlauge gab beim Abdampfen einen Rückstand, der größtenteils bei 131 bis 140°, vollständig aber erst bei 156° schmolz und daher jedenfalls freie (durch Verseifung entstandene) Nitrohemipinsäure enthielt.

2. Zwei Versuche, bei denen die Estersäure in der 45fachen Menge Wasser gelöst worden war, führten zu einer teilweisen Trennung, verliefen aber im übrigen etwas verschieden. Beidemale konnte auf Zimmertemperatur abgekühlt werden, ohne daß Trübung oder Krystallisation eintrat. Beim Schütteln begann aber die Krystallisation sofort. Sie wurde nach ungefähr 20 Minuten abfiltriert und betrug in beiden Versuchen etwa die Hälfte der angewandten Substanz. Das eine Mal schmolz sie bei 122 bis 134°; es war also eine teilweise Trennung eingetreten, aber der sehr unscharfe Schmelzpunkt zeigte, daß ein Gemisch vorliege. Das andere Mal dagegen schmolz die Krystallisation ungetrocknet bei 80 bis 90°, vakuumtrocken scharf bei 128 bis 129°. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus der 60fachen Menge Wasser, wobei nicht ganz die Hälfte auskrystallisierte, blieb der Schmelzpunkt ungeändert. Der Mischschmelzpunkt mit einer nicht ganz reinen Probe der 2-Estersäure (Schmelzpunkt 133 bis 136°) lag bei 135 bis 138°. Diese Beobachtungen führen zu dem Schlusse, daß hier die 2-Estersäure sehr rein, aber in einer niedriger schmelzenden, krystallwasserhaltigen, polymorphen Form vorlag. Nur so ist die Höhe des Mischschmelzpunktes zwanglos erklärbar. Mit dieser Annahme steht auch folgendes im Einklang. Bei nochmaligem Auflösen der bei 128° schmelzenden Probe in der 90fachen Menge Wasser trat nach dem Abkühlen innerhalb zwei Stunden keine Krystallisation mehr ein, auch nicht beim Schütteln. Beim Impfen mit der etwas unreinen, bei 133 bis 136° schmelzenden Probe der 2-Estersäure trat eine geringe Krystallisation vom Schmelzpunkt 134 bis 136° auf, also wohl die gewöhnliche Form der 2-Estersäure. Die bei 128° schmelzende 2-Estersäure konnte später nicht wiedererhalten werden, offenbar weil der Arbeitsraum mit der stabilen Form infiziert war.

3. Als die bei 115 bis 119° schmelzende Estersäure in der 60fachen Menge Wasser aufgelöst und die rasch erkaltete Lösung vor Beginn der freiwilligen Krystallisation mit einer Spur der bei 140° schmelzenden Estersäure geimpft wurde, erhielt man eine ziemlich reichliche Krystallisation, die nach 20 Minuten abfiltriert wurde. Sie schmolz bei 133 bis 135° und gab mit einer bei 136 bis 137·5° schmelzenden Probe der 2-Estersäure den Mischschmelzpunkt 135 bis 137·5°. Es lag also die gewöhnliche Form der 2-Estersäure vor. Durch Einengen des Filtrates konnte noch eine kleine Menge, und zwar vom Schmelzpunkt 138 bis 140° erhalten werden. Die Mutterlauge gab beim Abdampfen ein Gemisch, welches größtenteils in Benzol sehr schwer löslich war und daher überwiegend aus Nitrohemipinsäure bestand. Es soll nicht als ausgeschlossen bezeichnet werden, daß bei Anwendung größerer Mengen daraus auch die 1-Estersäure abgeschieden werden kann.

Man sieht, daß Umkrystallisieren aus konzentrierter wässriger Lösung keine Trennung bewirkt (Versuch 1), daß aus verdünnterer Lösung die bei 140° schmelzende Estersäure

durch Einsaat gewonnen werden kann (Versuch 3), daß aber das Ergebnis der Krystallisation auch bei gleicher Konzentration wesentlich verschieden sein kann (Versuche 2); hieraus ergibt sich klar der Einfluß der Übersättigungszustände.

Das gleiche ergibt sich aus dem folgenden Versuch. Fällt man die Lösung der bei 115° schmelzenden Estersäure in Kalilauge mit Salzsäure, so erhält man ein noch tiefer schmelzendes Gemisch, offenbar weil zum Teil Verseifung eintritt und die Säure mit herausfällt. Wenn man aber die nicht zu konzentrierte alkalische Lösung mit Salzsäure versetzt und gleichzeitig mit der bei 140° schmelzenden Estersäure impft, so zeigt die Fällung den Schmelzpunkt 132 bis 135° und gibt mit der 2-Estersäure keine Schmelzpunktserniedrigung.

Schmelzpunkte der Estersäuregemische.

Es wurden 1-Estersäure vom Schmelzpunkt 147 bis 149° und 2-Estersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142° in verschiedenen Mengenverhältnissen miteinander verrieben. An diesen Proben wurde gefunden:

Gehalt des Gemisches an				
1-Estersäure	2/3	1/2	2/5	1/4
Schmelzpunkt	$128-137^{\circ}$	$119-125^{\circ}$	$115-121^{\circ}$	$116-125^{\circ}$

Die Schmelzpunkte wurden im Kapillarrohr bestimmt. Die untere Grenze gibt die Temperatur an, bei der das Erweichen bemerkbar wurde. Diese Temperatur kann bei einiger Entfernung vom eutektischen Punkte noch oberhalb der Temperatur der Bildung der ersten Flüssigkeit liegen, da bei der Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarrohr das Erweichen nicht schon beim Auftreten der ersten geringen Flüssigkeitsspuren mit Sicherheit bemerkt werden kann. Die obere Grenze gibt die Temperatur des völligen Klarwerdens an. Trägt man die letzteren Zahlen als Ordinaten in ein Koordinatensystem ein, dessen Abszissen die Zusammensetzung der Gemische darstellen, und fügt man die Schmelzpunkte der reinen Substanzen hinzu, so bekommt man zwei Kurven, die sich bei etwa 114 bis 118° und einem Gehalt von etwa einem Drittel an 1-Estersäure schneiden. Daß die untere Grenze des Erweichens an Gemischen mit 25 bis 40% 1-Estersäure bei 116 oder 115°

gefunden wurde, zeigt, daß das eutektische Gemisch bei 115 bis 116° schmilzt. Die Versuche sind nicht genau genug, um zu entscheiden, ob es aus den reinen Stoffen oder aus zwei Arten von Mischkrystallen besteht.

Leitfähigkeitsbestimmungen.

Es wurde die elektrische Leitfähigkeit der Nitrohemipinsäure und der drei Methylestersäuren in wässriger Lösung bei 25° bestimmt (ν Verdünnung in Litern für 1 Mol, μ molare Leitfähigkeit, k Konstante der ersten Stufe, $K = 100 k$).

Nitrohemipinsäure. Eine Bestimmung ist bereits von Süß¹ gemacht worden; er hat auch die Konstanten beider Dissoziationsstufen berechnet. Da aber bei dieser Säure die zweite Dissoziationsstufe schon bei beträchtlichen Konzentrationen merklich wird, konnte die aus den Beobachtungen an konzentrierteren Lösungen entnommene Konstante der ersten Stufe (und infolgedessen auch die der zweiten) mit einem erheblichen Fehler behaftet sein. Um für eine genauere Rechnung eine genügende Grundlage zu haben, wurden noch zwei Reihen an sorgfältig gereinigten Proben vom Schmelzpunkt 155° gemacht. Für die Reihe I diente eine aus Nitroopiensäure bereitete Probe, für die Reihe II eine durch Nitrierung der Hemipinsäure² gewonnene. Beide Reihen stimmen ausgezeichnet überein und bilden daher auch einen weiteren Beweis für die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Nitrohemipinsäuren.³ Mit den Bestimmungen von Süß stimmen sie leidlich überein.

ν	32	64	128	256	512	1024
μ_I	204·9	252·0	298·7	341·9	384·1	427·0
μ_{II}	205·4	252·7	299·2	342·2	384·1	427·8
$\mu_{\text{ber.}}$	205·2	252·4	299·0	342·6	384·2	428·3

Aus den Mittelwerten der beiden Versuchsreihen wurden die Konstanten der ersten und zweiten Dissoziationsstufe

¹ Mon. f. Ch., 26, 1333 (1905).

² Wegscheider und v. Rušnov, Mon. f. Ch., 29, 546 (1908).

³ Vgl. v. Kušy bei Wegscheider und v. Rušnov, ebendort, 547.

nach Wegscheider¹ berechnet. μ_∞ wurde gleich 374 gesetzt.² Es ergab sich $k = 0.01986$, $s = 0.000237$. Der k -Wert liegt also etwas niedriger als der von Süß aus den konzentrierten Lösungen unter Vernachlässigung der zweiten Dissoziationsstufe berechnete; dementsprechend ist der Wert von s gegenüber der Angabe von Süß etwas in die Höhe gegangen. Beides war zu erwarten. Aus diesen Neuberechneten Werten von k und s ergeben sich die $\mu_{\text{ber.}}$ der Tabelle. Man sieht, daß diese Konstantenwerte die Versuche ausgezeichnet darstellen.

Nitrohempin-1-methylestersäure (Schmelzpunkt 147 bis 149°). Um die Verseifung möglichst zu vermeiden, wurde die Estersäure in der Kälte gelöst. In der folgenden Tabelle sind die Werte von μ und K angegeben und jeder Versuchsreihe die Dauer der Auflösung vorangesetzt. Die beiden Reihen mit 15 Minuten Auflösungszeit beziehen sich auf zwei gesondert bereitete Lösungen. Bei der mit 19 Stunden bezeichneten Reihe handelt es sich dagegen nicht um eine eigens bereitete Lösung, sondern die in 18 Minuten bereitete Lösung wurde nach 19 Stunden nochmals untersucht.

$\mu_\infty = 374.$				
v	256	512	1024	2048
Auflösungszeit:				
	μ			
10 Minuten	—	329.3	349.2	—
15 » I.	—	330.6	350.5	364.1
15 » II.	302.1	330.0	348.8	—
18 »	304.3	332.9	353.6	—
25 »	305.5	334.9	354.0	—
19 Stunden	307.3	333.8	354.0	—
	K			
10 Minuten	—	1.27	1.28	—
15 » I.	—	1.32	1.36	1.75
15 » II.	1.32	1.29	1.29	—
18 »	1.39	1.41	1.60	—
25 »	1.42	1.49	1.63	—
19 Stunden	1.48	1.45	1.63	—

¹ Mon. f. Ch., 26, 1237 (1905), Formel V und VI.

² Eine Änderung der früher angenommenen Beweglichkeiten der organischen Säureionen bei der Berechnung von Affinitätskonstanten halte ich derzeit

Man sieht, daß die Konstanten im allgemeinen um so höher werden, je länger die Auflösung dauerte. Auch steigen die Konstanten in der Regel mit steigender Verdünnung. Beides läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Estersäure schon bei Zimmertemperatur durch Wasser langsam verseift wird. In dem Steigen der Konstante mit steigender Verdünnung kommt dann der zweibasische Charakter der entstandenen Säure zum Ausdruck. Unter diesen Umständen sind die niedrigsten gefundenen K -Werte als die richtigsten zu betrachten. Es soll daher gesetzt werden $K = 1.28$. Dieser Wert ist viel höher als der aus den Faktoren berechnete (0.56). Das gleiche Verhalten zeigt die 3-Nitrosalicylsäure, welche die gleiche Stellung der Nitrogruppe zum freien Carboxyl hat. Es handelt sich dabei aber nicht um eine allgemeinere Regelmäßigkeit; denn die berechnete Konstante der 3-Nitroptal-2-methylestersäure ist zu groß.

Nitrohemipin-2-methylestersäure (Schmelzpunkt 140°).

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

ν	μ_I	K_I	μ_{II}	K_{II}
256	307.4	1.48	307.1	1.47
512	332.6	1.40	333.4	1.43
1024	351.7	1.45	351.6	1.44

Beide Reihen stimmen sehr gut miteinander überein und zeigen keinen Gang der Konstanten. Auch bei Lösungen, die 48 Stunden gestanden waren, hatte sich die Leitfähigkeit nicht wesentlich geändert. Die 2-Estersäure ist also durch Wasser bei Zimmertemperatur nicht merklich verseifbar. Man kann setzen $K = 1.47$. Dieser Wert ist wesentlich niedriger als der aus den Faktoren berechnete (3.89). Daß bei der Nitrohemipin-säure und ihren Estersäuren starke Abweichungen von den

nicht für zweckmäßig, weil dadurch die Vergleichbarkeit mit den früher berechneten Werten der Konstanten und der den Substituenten zukommenden Faktoren beeinträchtigt wird. Für eine systematische Neuberechnung aller Konstanten und Faktoren ist aber doch wohl die Beweglichkeit des Wasserstoffions noch nicht genügend sichergestellt. Wegscheider.

berechneten Affinitätskonstanten auftreten, ist wegen der Häufung der Substituenten zu erwarten. Bemerkenswert ist aber, daß die berechnete Affinitätskonstante bei der Säure und der 2-Estersäure zu groß, bei der 1-Estersäure dagegen zu klein ist. Angesichts des Versagens der Faktorenregel in diesem Fall ist es auch natürlich, daß die Summe der Affinitätskonstanten der Estersäuren ($2\cdot75$) von der der Säure ($1\cdot99$) stark abweicht.

Nitrohemipinmethylestersäure vom Schmelzpunkt 115 bis 117° . $\mu_\infty = 374$.

ν	256	512	1024
μ	$307\cdot3$	$335\cdot6$	$357\cdot7$
$K_{\text{gef.}}$	$1\cdot48$	$1\cdot53$	$1\cdot63$
$K_{\text{ber.}}$	$1\cdot41$	—	$1\cdot41$

Die $K_{\text{ber.}}$ wurden auf Grund des Massenwirkungsgesetzes unter der Annahme ermittelt, daß diese Estersäure zu einem Drittel aus der 1-Estersäure, zu zwei Dritteln aus der 2-Estersäure besteht und daß die Affinitätskonstanten dieser beiden Estersäuren $1\cdot28$, beziehungsweise $1\cdot48$ sind. Die Messungen stehen mit der Annahme, daß ein solches Gemisch vorliege, im Einklang. Die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und berechneten Wert bei $\nu = 256$ ist völlig ausreichend; daß der gefundene Wert ein wenig zu hoch ist, kann entweder ausschließlich von der großen Empfindlichkeit der Konstanten gegen Versuchsfehler oder zum Teil auch von einer kleinen Verunreinigung mit Nitrohemipinsäure herkommen. In dem Umstand, daß die Übereinstimmung bei $\nu = 1024$ nicht gut ist, kann geradezu ein weiterer Beweis für das Vorliegen eines solchen Gemisches erblickt werden. Die Beobachtung bei $\nu = 256$ würde mit der Annahme des Vorliegens reiner 2-Estersäure noch besser verträglich sein als mit der eines Gemisches. Nun zeigt aber die vorliegende Substanz dasselbe Ansteigen der Konstanten wie die 1-Estersäure. Das wäre bei reiner 2-Estersäure unbegreiflich, wird aber sofort begreiflich, wenn man die Beimischung von 1-Estersäure annimmt, die das gleiche Verhalten zeigt. Die Rechnung kann dieses Ansteigen

nicht wiedergeben, da sie die Verseifung der vorhandenen 1-Estersäure nicht berücksichtigt.¹

¹ Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß auch Wakeman (Z. physik. Ch., 15, 163 [1894]) ein solches durch das Massenwirkungsgesetz nicht erklärbares Ansteigen bei Gemischen ungefähr gleich starker Säuren gefunden hat. In seinem Fall ist eine Verseifung nicht möglich. Er nimmt an, daß die Verunreinigungen des Wassers die Ursache seien; bei ihm handelt es sich aber um wesentlich schwächere Säuren.
