

Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren

Von

Rud. Wegscheider

w. M. K. Akad.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1916)

Im folgenden teile ich eine Anzahl von Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren bei $25\cdot0^{\circ}$ C. mit, welche zu verschiedenen Zeiten im hiesigen Laboratorium von den Herren Otto Auspitzer, Alfons Klemenc, Paul Lux und Noe L. Müller durchgeführt wurden. Die Ausführung der Bestimmungen geschah in der Regel wie bei den früheren Messungen in diesem Laboratorium.¹ k ist die Dissoziationskonstante, $K = 100 k$ die Affinitätskonstante. Das verwendete Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $1\cdot0$ bis $1\cdot8 \times 10^{-6}$ reziproken Ohm. Die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde entsprechend den älteren Annahmen über die Beweglichkeit des Wasserstoffions² geschätzt.³

Bei den zwei- und mehrbasischen Säuren wurde auch die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe (s) berechnet, wenn sich die zweite Stufe in den Versuchen genügend bemerklich machte. In der Regel wurde das Rechenverfahren

¹ Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 317 (1902). Die dort gebrauchten Bezeichnungen sind beibehalten, wenn hier nichts anderes angegeben ist.

² Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen, 2. Aufl., p. 415.

³ Vgl. dazu Wegscheider, Mon. f. Ch., 33, 907, Anm. 2 (1912).

benutzt, bei dem die Konstante der ersten Stufe den Beobachtungen bei größeren Konzentrationen entnommen wird.¹ Wo dies nicht tunlich war, wurden beide Konstanten gleichzeitig berechnet.² Im letzteren Fall wurden meist die μ aus den berechneten Konstanten zurückgerechnet.³ In allen Fällen ergab sich eine genügende, bisweilen eine vortreffliche Übereinstimmung mit den Versuchen. Nur bei der *p*-Sulfobenzoesäure stieß die Anwendung dieser Formeln auf Schwierigkeiten, so daß eine weitere Ausgestaltung derselben erforderlich wurde. Wo es von Interesse schien, wurden auch die Bruchteile der Säure angegeben, die in Form einwertiger (g_1) und zweiwertiger (g_2) Ionen vorhanden sind.

Phthalaldehydsäure (Lux).

Präparat von E. Bondi.⁴ $C_8H_6O_3$, Schmelzpunkt 97·5 bis 98°, $\mu_\infty = 378\cdot7$,
 $K = 0\cdot00312$.⁵

v	47·60	95·20	190·4	380·8	761·6
μ	14·32	20·07	28·14	39·12	54·16
$10^6 k$	31·24	31·16	31·32	31·25	31·32

Bromopiansäure (Müller).

COH:COOH:OCH₃:OCH₃:Br = 1:2:3:4:6.⁶ Das Präparat wurde von E. Späth dargestellt. $C_{10}H_9O_5Br$, $\mu_\infty = 375$, $K = 0\cdot00434$.

v	512	1024
μ	51·87	71·22
$10^6 k$	43·42	43·48

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 612 (1902). Auf diese Abhandlung beziehen sich die im Text angegebenen arabischen Gleichungsnummern.

² Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, 1235 (1905), Gl. III, IV oder V, VI bis VIII. Die Rechnung nach dieser Abhandlung unter Benutzung der Gl. V wird im Text als Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate bezeichnet; beim Rechnen mit Gl. IV ist diese Nummer angegeben.

³ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 621 (1902).

⁴ Mon. f. Ch., 26, 1055 (1905).

⁵ Eine Besprechung dieses Ergebnisses findet sich bei Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, 1231 (1905). Die kleine Änderung des K infolge der Neuberechnung ändert daran nichts.

⁶ Bistrzycki und Fink, Ber. D. ch. G., 31, 935 (1898).

Die Lösung $v = 512$ war bei Zimmertemperatur übersättigt und schied nach einem Tag Krystalle ab.

Die Bromopiansäure ist eine außerordentlich viel schwächere Säure als Opiansäure, dagegen viel stärker als Nitroopiansäure. Die Reihenfolge ist also derjenigen, die man nach der negativierenden Wirkung des Broms und der Nitrogruppe erwarten sollte, gerade entgegengesetzt. Da die abnorm kleine Konstante der Nitroopiansäure am besten durch die Annahme¹ erklärt wird, daß in der wässerigen Lösung ein sehr großer Teil der Säure in der tautomeren Form des Oxylaktons vorhanden ist, kann gesagt werden, daß in der wässerigen Lösung das Gleichgewicht um so stärker auf die Oxylaktonseite verschoben ist, je stärker negativierend der eingetretene Substituent (bei gleicher Stellung) ist. Man kann die Aldehydsäuren (und ebenso die gleich zu erwähnenden 4-Oxyphtalsäureester) mit abnorm kleiner Dissoziationskonstante in jene besondere Klasse von tautomeren Stoffen einreihen, welche Hantzsch² als ψ -Säuren bezeichnet hat, da die Salze sich wahrscheinlich von der Carbonsäureformel ableiten. Immerhin ist aber der Nachweis, daß nicht auch die Oxylaktonform Salze bilden kann, nicht erbracht.

Das Verhalten der Säuren gegen Indikatoren ist bekanntlich durch die Dissoziationskonstanten völlig bestimmt. Dementsprechend hat H. Meyer³ gefunden, daß Bromopiansäure in ihrem Verhalten gegen Kongorot zwischen Opiansäure und Nitroopiansäure steht; letztere gab keine saure Reaktion, wohl aber die beiden anderen, und zwar Opiansäure anscheinend stärker. Die Größe des Unterschiedes zwischen den beiden letzteren gibt sich durch diesen einfachen Versuch nicht zu erkennen.

¹ Wegscheider, Ber. D. ch. G., 36, 1541 (1903); Mon. f. Ch., 26, 1231 (1905).

² Ber. D. ch. G., 32, 577 (1899).

³ Mon. f. Ch., 26, 1299 (1905).

4-Nitrophtal-2(b)-äthylestersäure (Lux).

Dargestellt von E. Bondi,¹ $C_{10}H_9O_6N$, Schmelzpunkt 137° , $\mu_\infty = 374.8$,
 $K = 0.52$.

<i>v</i>	106.2	212.4	424.7	849.4	1699
μ	194.0	237.6	278.3	312.0	337.9
10^4k	52.3	51.7	50.4	49.3	48.6

*4-Nitrophtal-1(a)-äthylestersäure*² (Lux).

$C_{10}H_9O_6N$, Schmelzpunkt 127° , $\mu_\infty = 374.8$, $K = 0.305$.

<i>v</i>	91.24	182.5	365	730	1460
μ	152.7	193.8	238.6	279.6	313.6
10^4k	30.7	30.3	30.6	30.0	29.4

*4-Oxyphtal-1-methylestersäure*³ (Lux).

$C_9H_8O_5$, Schmelzpunkt 160° , $\mu_\infty = 376$, $K = 0.0154$.

<i>v</i>	93.45	186.9	373.8	747.6	1495
μ	42.5	58.6	80.0	105.2	137.1
10^5k	15.4	15.4	15.4	14.5	14.0

4-Oxyphtal-1-äthylestersäure (Müller).

Sie und die folgende isomere Estersäure wurden im hiesigen Laboratorium von Gustav Kreisler dargestellt.⁴

$C_{10}H_{10}O_5$, Schmelzpunkt 175° , $\mu_\infty = 375$, $K = 0.073$.

<i>v</i>	256	512	1024
μ	130.5	170.2	213.7
10^5k	72.5	73.6	73.7

4-Oxyphtal-2-äthylestersäure (Müller).

$C_{10}H_{10}O_5$, Schmelzpunkt 152° , $\mu_\infty = 375$, $K = 0.022$.

<i>v</i>	256	512	1024
μ	79.6	105.2	137.3
10^5k	22.4	21.4	20.7

¹ Diesbezüglich und wegen Besprechung des Ergebnisses siehe Wegscheider und Bondi, Mon. f. Ch., 26, 1042, 1061 (1905). Wegen der Benennung der Estersäuren siehe Wegscheider, Ber. D. ch. G., 35, 4329 (1902).

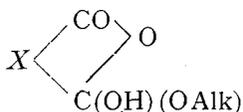
² Vgl. Wegscheider und Bondi, Mon. f. Ch., 26, 1042, 1048 (1905).

³ Vgl. Wegscheider und Bondi, Mon. f. Ch., 26, 1044, 1067 (1905).

⁴ Noch unveröffentlichte Versuche.

Zusammenstellung der 4-Oxyphthalestersäuren.

Die Affinitätskonstanten der 4-Oxyphthalmethylestersäuren sind wesentlich kleiner, als nach den bekannten Regelmäßigkeiten zu erwarten war; insbesondere gilt dies von der 1-Methylestersäure, die entgegen der Erwartung eine merklich schwächere Säure ist als die 2-Estersäure. Diese auffallende Erscheinung war durch die Annahme einer Tautomerie in der Weise erklärt worden, daß die Estersäuren mit zu kleiner Affinitätskonstante in wässriger Lösung zum Teil als Monoäther eines Dioxylaktons



vorhanden sind.¹ Bei den Äthylestersäuren tritt diese Abweichung von der Regel sehr zurück; die gefundenen Werte sind nicht viel kleiner als die mit Hilfe der von mir² aufgestellten Faktorentabelle berechneten. Hierdurch wird die ungewöhnliche Erscheinung bewirkt, daß die Äthylestersäuren stärkere Säuren sind als die Methylestersäuren. Dies zeigt folgende Zusammenstellung:

	Methylestersäuren		Äthylestersäuren	
	<i>K</i> gef.	<i>K</i> ber.	<i>K</i> gef.	<i>K</i> ber.
1-Estersäure	0·0154	0·096	0·073	0·080
2-Estersäure	0·0205	0·032	0·022	0·0265

Dementsprechend weicht auch das Verhältnis zwischen der Summe der Affinitätskonstanten der isomeren Estersäuren und der Konstante der freien Säure bei den Äthylestersäuren (0·095:0·120 = 0·79) von dem normalen Wert 0·9³ nicht sehr stark ab. Daß die Äthylestersäure eine größere Konstante hat als die entsprechende Methylestersäure, wurde auch schon bei den Homophthal-*a*-Estersäuren beobachtet⁴

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, 1044 (1905).

² Mon. f. Ch., 23, 290 (1902).

³ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 349 (1902).

⁴ Süß, Mon. f. Ch., 26, 1337 (1905).

und in gleicher Weise erklärt.¹ Die Homophthalsäure unterscheidet sich aber dadurch von der 4-Oxyphthalsäure, daß die Regelwidrigkeit der Konstanten in der Äthylreihe nicht sehr viel kleiner ist als in der Methylreihe. Vielleicht kann man zur Deutung des stark verschiedenen Verhaltens der Methyl- und Äthylester bei der 4-Oxyphthalsäure die Annahme einer sterischen Hinderung der Laktoneätherbildung durch größere Alkyle heranziehen, die insbesondere dann hervortritt, wenn beide Carboxyle aromatisch gebunden sind.

i-Phthalmethylestersäure.

Diese Estersäure wurde von Auspitzer² mit dem Schmelzpunkt 167 bis 169°, von Nagelschmidt³ unter der Leitung von Wohl mit dem Schmelzpunkt 193° erhalten. Um den Unterschied der Schmelzpunktangaben aufzuklären, habe ich mir von Herrn Prof. Wohl eine Probe der bei ihm dargestellten Estersäure erbeten. Es hat sich gezeigt, daß es sich um Dimorphie handelt. Die niedrigschmelzende Form kann sich bei Zimmertemperatur in die hochschmelzende umwandeln; aber die Umlagerung geht in der Regel sehr langsam. Als das Wohl'sche Präparat sich bereits hier befand und der Schmelzpunkt des Auspitzer'schen Präparats noch nicht bestimmt wurde, zeigte sich, daß er in die Höhe gegangen und unscharf geworden war; er lag nunmehr bei 173 bis 183°. Ein Gemisch dieses Präparats mit dem Wohl'schen schmolz nach vier Tagen bei 186 bis 189°, nach einem Monat bei 190 bis 191.5°. Für einen zweiten Versuch wurde das Auspitzer'sche Präparat sublimiert; es schmolz dann größtenteils bei 172 bis 173°, vollständig aber erst bei 179°. Es wurde mit der gleichen Menge des Wohl'schen Präparats verrieben. Das Gemisch zeigte nach einer Woche den Schmelzpunkt 177 bis 186°, nach zwei Wochen 178 bis 191°. Zweistündiges Erhitzen auf 100° und weiteres dreitägiges Stehen

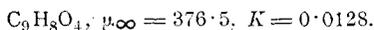
¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, p. 1338, Anm. 2.

² Mon. f. Ch., 31, 1258 (1910).

³ Ber. D. ch. G., 43, 3477 (1910); auch Diss. von Nagelschmidt, Danzig 1910.

änderte den Schmelzpunkt nicht wesentlich. Um die Umwandlung zu beschleunigen, wurde innerhalb fünf Tagen zweimal mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Methylalkohol verrieben und verdunsten gelassen. Dann lag der Schmelzpunkt bei 186 bis 191°, nach nochmaligem Behandeln mit Methylalkohol und einmonatlichem Stehen bei 188 bis 193°

Dementsprechend zeigten bei den von Herrn Auspitzer ausgeführten Messungen die niedrig- und die hochschmelzende Form innerhalb der möglichen Versuchsfehler die gleiche Leitfähigkeit. Die niedrigschmelzende Form konnte allerdings nach Ankunft des Wohl'schen Präparats nicht mehr rein erhalten werden. Verwendet wurde ein frisch durch Halbverseifung mit 20prozentiger Ausbeute hergestelltes, durch Umkrystallisieren gereinigtes Präparat vom Schmelzpunkt 171 bis 178°, welches beim Titrieren mit der Formel übereinstimmende Werte gab.



	Niedrigschmelzend			Hochschmelzend		
	512	1024	2048	512	1024	2048
v	512	1024	2048	512	1024	2048
μ	85.6	113.3	150.6	84.5	120.0?	149.4
$10^5 k$	13.0	12.7	13.0	12.7	14.6?	12.8

Hieraus ergibt sich, daß COOCH_3 in m -Stellung die Konstante auf das 2.13fache erhöht. Der Wert dieses Faktors $f(\text{COOCH}_3, m)$ ist etwas niedriger, als erwartet wurde. Denn $f(\text{COOH}, m)$ ist 2.39 und in der o - und p -Stellung scheint COOCH_3 etwas stärker negativierend zu wirken als COOH .

4-Nitro-*i*-phtalsäure (Müller).

Das Präparat und ebenso die beiden zu dieser Säure gehörigen Methylestersäuren stammten von Ph. Axer, der die Veresterung dieser Säure im hiesigen Laboratorium bearbeitet hat.¹ Die μ sind Mittel zweier sehr gut stimmender Versuchsreihen. Da die nach der Formel für einbasische Säuren

¹ Noch nicht veröffentlicht.

berechnete Konstante schon bei den größten untersuchten Konzentrationen deutlich ansteigt, wurden die Konstanten beider Dissoziationsstufen nach der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet. Es ergab sich $k = 0.01027$, $10^6 s = 263.3$. Die mit diesen Werten gerechneten $\mu_{\text{ber.}}$ stimmen mit den gefundenen ziemlich gut überein.

$C_8H_5O_6N$, Schmelzpunkt 250° , $\mu_\infty = 377$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 53$, $K = 1.03$,
 $10^6 s = 263$.

v	32	64	128	256	512	1024
μ gef.	166.9	215.5	265.05	316.0	367.4	423.1
μ ber.	166.4	212.7	263.3	316.1	369.2	424.4
$100 g_1$...	42.39	53.03	63.40	71.55	75.53	74.07
$100 g_2$...	0.82	1.60	3.04	5.81	10.59	18.20

Für die Konstante der ersten Stufe berechnet sich nach Wegscheider¹ $K = 1.57$. Der gefundene Wert ist wesentlich kleiner. Es liegt also ein weiterer Fall vor, wo bei einer aromatischen Säure die Berechnung der Affinitätskonstante nach der Faktorenregel nicht stimmt, obwohl kein Carboxyl zwei *o*-Substituenten hat.²

4-Nitro-*i*-phtal-3(a)-methylestersäure (Müller).

$C_9H_7O_6N$, Schmelzpunkt 192 bis 194° , $\mu_\infty = 375.7$, $K = 0.084$.

v	512	1024	2048
μ	178.3	222.9	269.6
$10^6 k$	83.6	84.5	89.1

Die Lösungen wurden durch viertel- bis halbstündiges Erwärmen bereitet; die mit $v = 512$ ist bei Zimmertemperatur etwas übersättigt. Aus der Konstitutionsformel berechnet sich unter Anwendung des aus der *i*-Phtalmethylestersäure folgenden Wertes $f(\text{COOCH}_3, m) = 2.13$ $K = 0.084$ in völliger Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert.

4-Nitro-*i*-phtal-1(b)-methylestersäure (Müller).

$C_9H_7O_6N$, Schmelzpunkt 152 bis 154° , $\mu_\infty = 375.7$, $K = 1.09$.

v	256	512	1024
μ	293.7	323.4	345.4
$10^3 k$	10.9	10.4	10.2

¹ Mon. f. Ch., 23, 290, 303 (1902).

² Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 313 (1902).

Aus der Konstitutionsformel berechnet sich $K = 1.3$. Die Summe der gefundenen Affinitätskonstanten der beiden Methyl-estersäuren (1.17) ist etwas größer als die Konstante der freien Säure (1.03).

4-Amino-i-phtalsäure.

Die Säure ist für Messungen zu wenig löslich. Von einem von H. Malle hergestellten Präparat konnte Herr Lux bei 25° nur Lösungen mit ungefähr $v = 4000$ erhalten.

*4-Amino-i-phtal-1-methylestersäure*¹ (Lux).

Das Präparat wurde von Erich Frankl² durch Veresterung der Säure mit $\text{CH}_3\text{O-HCl}$ hergestellt.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, Schmelzpunkt 223 bis 224°, $\mu_\infty = 375.7$, $K = 0.0044$.

v	917.7	1835.4
μ	68.15	92.84
10%k.....	43.8	44.1

4-Amino-i-phtal-1-äthylestersäure (Müller).

Das Präparat wurde von H. Malle² durch Veresterung der Säure mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-HCl}$ dargestellt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, Schmelzpunkt 216.5 bis 218°, $\mu_\infty = 374.8$, $K = 0.0040$.

v	1024	1500	2048	3000
μ	68.74	81.02	93.14	109.6
10%k.....	40.3	39.8	40.1	40.3

Die Konstante ist etwas kleiner als die der entsprechenden Methyl-estersäure, wie dies gewöhnlich der Fall ist.

4-Amino-i-phtal-3-methylestersäure (Müller).

Das Präparat wurde von Ph. Axer² durch Reduktion der 4-Nitro-*i*-phtal-3-methylestersäure dargestellt. Die Bereitung der Lösung erforderte einstündiges Erwärmen am Wasserbad.

¹ Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, 1275 (1905). Dort ist eine Berechnung des Faktors für NH_2 in *o*-Stellung gegeben, bei der der Faktor für COOCH_3 in *m*-Stellung geschätzt wurde. Verwendet man den in dieser Mitteilung experimentell ermittelten Wert dieses Faktors, so wird $f(\text{NH}_2, o) = 0.34$, in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der 2-Aminoterephtal-4-methylestersäure abgeleiteten Wert.

² Noch nicht veröffentlicht.

$C_9H_9O_4N$, Schmelzpunkt 228 bis 230°, $\mu_\infty = 375.7$, $K = 0.00267$.

v	1024	2048
μ	57.17	78.54
10^6k	26.70	26.96

4-Methylamino-i-phthalsäure.

Das von A. Ehrlich¹ hergestellte Präparat (Schmelzpunkt 297.5 bis 298.5°) war nach der Beobachtung N. Müller's für die Leitfähigkeitsbestimmung zu wenig löslich.

4-Dimethylamino-i-phthalsäure (Müller).

Es wurden zwei verschiedene, von den Herren Malle und Ehrlich hergestellte Präparate gemessen. Da die Messungen gut übereinstimmten, gebe ich nur die Mittelwerte.

$C_{10}H_{11}O_4N$, $\mu_\infty = 374.8$, $K = 0.0265$.

v	1024	2048
μ	150.9	192.3
10^5k	26.5	26.4

4-Dimethylamino-i-phthal-1-methylestersäure (Klemenc).

Dieses Präparat und die isomere Estersäure wurden von N. Smodlaka¹ dargestellt.

$C_{11}H_{13}O_4N$, Schmelzpunkt 180°, $\mu_\infty = 374.2$, $K = 0.000056$.

v	400	800	1600
μ	5.54	8.00	11.1
10^8k	55.6	58.4	56.6

Im Gegensatz zur isomeren Estersäure und den Estersäuren der 4-Aminosäure hat diese Estersäure eine ungewöhnlich kleine Konstante.

4-Dimethylamino-i-phthal-3-methylestersäure (Klemenc).

$C_{11}H_{13}O_4N$, Schmelzpunkt 190°, $\mu_\infty = 374.2$, $K = 0.003?$

v	500	1000	2000
μ	41.9	56.4	71.9
10^6k	28.2	26.8	22.8

¹ Noch nicht veröffentlicht.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Fallen der Konstante mit steigender Verdünnung auf den Charakter der Ester-säure als amphoterer Elektrolyt zurückzuführen ist.¹ Infolge- dessen kann der angegebene Wert der Affinitätskonstante nur die Größenordnung kennzeichnen. Jedenfalls hat aber die Dis- soziationskonstante nicht einen ungewöhnlich kleinen Wert, sondern ist ungefähr ebenso groß wie die der Amino-*i*-phtal- estersäuren.

4-Acetamino-i-phtalsäure und deren Methylestersäuren.

Die Messung der freien Säure durch P. Lux wurde schon bei einer anderen Gelegenheit mitgeteilt.² Von der von H. v. Meyer³ im hiesigen Laboratorium dargestellten 3-Methyl- estersäure ließ sich nach einer Beobachtung von A. Klemenc nicht einmal eine Lösung mit $\nu = 1500$ herstellen; sie wurde daher nicht gemessen. Dagegen konnte die von H. Malle³ durch Acetylieren der zugehörigen Aminoestersäure dargestellte *4-Acetamino-i-phtal-1-methylestersäure* von N. L. Müller ge- messen werden. Beim Herstellen der Lösung darf nicht lang erwärmt werden, da sonst die Konstante (wohl infolge geringer Verseifung) sinkt. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte zweier ausgezeichnet übereinstimmender Versuche mit ver- schiedenen Lösungen.

$C_{11}H_{11}O_5N$, Schmelzpunkt 218° , $\mu_\infty = 374.4$, $K = 0.069$.

ν	1024	2048
μ	209.3	253.6
$10^5 k$	69.2	69.4

Mit den Faktoren berechnet sich $K = 0.050$.

4-Acetmethylamino-i-phtalsäure (Müller).

Präparat von A. Ehrlich,³ $C_{11}H_{11}O_5N$, Zersetzungspunkt 223° , $\mu_\infty = 374.4$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 48$, $K = 0.072$, $10^6 s = 56$. Nur der Wert für $\nu = 1024$ ist das Mittel von zwei Beobachtungen.

¹ Vgl. Walker, Z. physik. Ch., 49, 90 (1904).

² Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, 1238 (1905); vgl. auch p. 1271.

³ Noch nicht veröffentlicht.

v	256	512	1024	2048
μ	137	177	233·2	293
$10^5 k$	82·5	82·9	101	138
$10^6 s$	—	—	33	40
μ_1	141	185	236	293
$\mu_{\text{ber.}}$	135·4	179·3	232·3	293·7

Die Werte von k bei den beiden konzentriertesten Lösungen schienen darauf hinzudeuten, daß bei diesen die zweite Dissoziationsstufe noch nicht merkbar sei. Dieser Eindruck wird jedoch nur durch zufällige Versuchsfehler hervorgerufen. Rechnet man mit $10^5 k = 82·5$ die Konstante der zweiten Stufe nach Gleichung 7, so erhält man die in der Tabelle stehenden s -Werte; daher wäre $10^6 s = 40$ anzunehmen. Mit diesen beiden Konstanten erhält man die μ_1 der Tabelle. Diese Konstanten stellen also die Versuche nicht dar. Daher wurden k und s nach der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet. Man erhielt annähernd $k = 0·0007198$, $10^6 s = 55·98$. Diese Werte geben die $\mu_{\text{ber.}}$ und reichen daher zur Darstellung der Versuche aus.

Während die Methylierung am Stickstoff bei der Acetaminoterephtalsäure die sauren Eigenschaften verstärkt, ist dies bei der Acetamino-*i*-phtalsäure nicht der Fall.

2-Methylterephtal-1(a)-methylestersäure (Müller).

Diese und die folgende Estersäure wurden im hiesigen Laboratorium von Guido Mulley dargestellt.¹

$C_{10}H_{10}O_4$, Schmelzpunkt 135 bis 136°, $\mu_{\infty} = 375·3$, $K = 0·0156$.

v	512	1024
μ	92·1	124·2
$10^5 k$	15·6	16·0

Aus den Faktoren berechnet sich $K = 0·0144$, ziemlich übereinstimmend mit dem gefundenen Wert.

2-Methylterephtal-4(b)-methylestersäure (Müller).

$C_{10}H_{10}O_4$, Schmelzpunkt 146 bis 147°, $\mu_{\infty} = 375·3$, $K = 0·055$.

Die Leitfähigkeit scheint (wohl infolge Verseifung) etwas höher auszufallen, wenn bei der Bereitung der Lösung länger

¹ Noch nicht veröffentlicht.

erwärmt wird. Die Dauer des Erwärmens am Wasserbad behufs Bereitung der Lösung betrug bei Versuchsreihe I 2 Stunden, bei II 30 Minuten, bei III 15 Minuten.

Versuchsreihe	I.		II.		III.	
v	512	1024	1024	2048	1024	2048
μ	155·7	199·5	195·7	241·6	193·8	239·7
$10^5 k$	57·5	58·8	55·5	56·8	54·9	55·0

Aus den Faktoren folgt $K = 0\cdot034$, also ein merklich zu kleiner Wert.

2-Aminoterephtal-1-methylestersäure (Müller).

Das Präparat wurde von mir¹ aus Nitroterephtal-*a*-methylestersäure dargestellt.

$C_9H_9O_4N$, Schmelzpunkt 216°, $\mu_\infty = 375\cdot7$, $K = 0\cdot015$.

v	1024	2048
μ	122·6	157·0
$10^5 k$	15·4	14·6

Die Leitfähigkeit änderte sich bei anderthalbstündigem Erwärmen am Wasserbad nicht merklich.

Die Aminoterephtalsäure selbst und ihre 4-Estersäure sind von Süß² gemessen worden. Die Summe der Konstanten der beiden Estersäuren ($0\cdot015 + 0\cdot00552 = 0\cdot021$) ist merklich kleiner als die Konstante der freien Säure ($0\cdot0265$). Die Estersäure, welche freies Carboxyl und NH_2 in *o*-Stellung enthält, ist, wie zu erwarten, eine wesentlich schwächere Säure als die isomere.

Methylaminoterephtalsäure (Müller).

An einem Präparat, welches von Cahn-Speyer³ herührte und dessen Reinheit zweifelhaft war, hat J. H. Süß eine Leitfähigkeitsmessung gemacht.⁴ Nunmehr wurde ein reineres, von Faltis⁵ herrührendes Präparat verwendet; es gab etwas, aber nicht stark abweichende Werte.

¹ Mon. f. Ch., 28, 822 (1907).

² Mon. f. Ch., 26, 1334 (1905).

³ Mon. f. Ch., 28, 813 (1907).

⁴ Mon. f. Ch., 26, 1335 (1905).

⁵ Mon. f. Ch., 33, 159 (1912).

$C_9H_9O_4N$, Schmelzpunkt 274·5 bis 275° kor., $\mu_\infty = 375\cdot7$, $K = 0\cdot028$.

v	1500	3000
μ	176·9	222·5
10^6k	27·9	28·7

Die Konstante scheint ein wenig größer zu sein als die der Aminoterephtalsäure;¹ doch wird dies vielleicht durch eine Beteiligung der zweiten Dissoziationsstufe vorgetäuscht.

2-Methylaminoterephtal-4-methylestersäure.

Es wurden von Faltis² (Schmelzpunkt 188°) und Hupert³ (Schmelzpunkt 186°) dargestellte Präparate verwendet; das erstere, welches reiner gewesen sein dürfte, wurde von Müller, letzteres von Klemenc gemessen. Die Lösungen konnten nur durch andauerndes Kochen erhalten werden; doch änderte sich die Leitfähigkeit bei weiterem Erhitzen nur wenig. Die Zahlen können daher als ziemlich zuverlässig betrachtet werden.

$C_{10}H_{11}O_4N$, $\mu_\infty = 374\cdot8$, $K = 0\cdot0036$.

Beobachter...	Müller		Klemenc	
	1024	2048	1000	2000
v	65·61	89·40	60·0	81·0
μ	36·3	36·5	30·5	29·8
10^6k				

Die Konstante ist niedriger als die der Aminoterephtal-estersäure von gleicher Stellung.

Die Leitfähigkeit der isomeren Estersäure konnte wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht gemessen werden (Klemenc).

Dimethylaminoterephtalsäure (Müller).

Es wurden zwei verschiedene Präparate verwendet, welche von Faltis und von Black⁴ herrührten und übereinstimmende Ergebnisse lieferten, so daß die Angabe der Mittelwerte genügt.

¹ Süß, Mon. f. Ch., 26, 1334 (1905). Vgl. Wegscheider, ebendort, p. 1274.

² Mon. f. Ch., 33, 161 (1912).

³ Mon. f. Ch., 33, 234 (1912).

⁴ Mon. f. Ch., 35, 166 (1912).

$C_{10}H_{11}O_4N$, Schmelzpunkt 281° kor., $\mu_\infty = 374.8$, $K = 0.045$.

v	512	1024	2048
μ	141.9	182.3	228.1
$10^6 k$	45.1	45.0	46.2

Die Dimethylaminoterephtalsäure ist also eine wesentlich stärkere Säure als die Amino- und Methylaminoterephtalsäure.

2-Dimethylaminoterephtal-1-methylestersäure (Müller).

Diese und die folgende Estersäure sind von Black¹ dargestellt worden. Die Leitfähigkeit der Lösung verändert sich mit der Zeit. Daher werden Beobachtungsreihen an verschiedenen alten Lösungen mitgeteilt; dem μ ist in Klammer die Zeitdauer des Stehens der Lösung vor der Bestimmung beigefügt. Die k sind für die zwei Lösungen ausgerechnet, welche am kürzesten und am längsten gestanden waren. Die Estersäure löst sich schon bei Zimmertemperatur leicht.

$C_{11}H_{13}O_4N$, Schmelzpunkt 132° , $\mu_\infty = 374.2$, $K = 0.0004?$

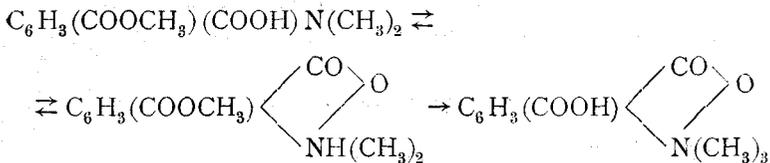
v	32	64	128	256	512	1024
μ (30')	2.90	3.96	5.49	8.20	12.8	19.7
$10^6 k$:	1.89	1.77	1.71	1.92	2.37	2.86
μ (6h).....	3.27	4.21	5.84	8.67	13.8	20.7
μ (15h)....	3.66	4.72	6.55	9.68	14.7	21.9
μ (39h)....	4.56	5.85	8.15	12.3	17.8	26.1
μ (94h)....	6.2	8.00	11.4	16.6	24.0	34.0
$10^6 k$	8.73	7.30	7.48	8.04	8.58	8.87

Die Estersäure ist also eine sehr schwache Säure und zeigt in ausgeprägter Weise den Gang der Konstanten, der bei amphoteren Elektrolyten zu erwarten ist. Nach den Darlegungen von Walker² kann man annehmen, daß die Konstante der Säuredissoziation von der Größenordnung 4×10^{-6} ist. Ein so kleiner Wert ist wohl kaum anders zu erklären als durch die Annahme, daß das freie Carboxyl zum großen Teil zur inneren Salzbildung verwendet ist. Die Veränderung, welche beim Stehen der Lösung eintritt, hat nach 94 Stunden noch nicht ihr Ende erreicht. Die Leitfähigkeit nimmt zu; die

¹ Mon. f. Ch., 33, 212 (1912).

² Z. physik. Ch., 49, 90 (1904).

Konstante zeigt immer noch den bei amphoteren Elektrolyten auftretenden Gang, wenn auch in abgeschwächtem Maß. Dies könnte zu der Vermutung führen, daß allmählich Umwandlung der Estersäure in Betain eintritt:



Ist diese Umwandlung vollständig geworden, so müßte das freie Carboxyl, welches dann nicht mehr zur inneren Salzbildung verwendet werden kann, seine normale Stärke zeigen. Doch können die Befunde wahrscheinlich auch durch Verseifung erklärt werden.

2-Dimethylaminoterephtal-4-methylestersäure.

Es wurden zwei verschiedene Proben verwendet. Die eine, bei 172 bis 174° schmelzende war von Black dargestellt und wurde von Müller gemessen (bei $v = 32$ anfangende Verdünnungsreihe), die zweite, reinere, bei 178 bis 179° schmelzende rührte von Huppert¹ her und wurde von Klemenc gemessen (bei $v = 256$ beginnende Reihe). Auch diese Estersäure löst sich leicht schon in der Kälte.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, $\mu_{\infty} = 374 \cdot 2$, $K = 0 \cdot 00003$? Das verwendete Wasser hatte bei Müller die spezifische Leitfähigkeit $1 \cdot 78 \times 10^{-6}$, bei Klemenc $1 \cdot 7 \times 10^{-6}$.

v	32	64	128	256	512	1024	256	512	1024
μ	1·765	2·19	2·63	3·17	3·92	5·49	1·9	2·7	4·2
$10^7 k$...	6·99	5·38	3·89	2·83	2·16	2·14	1·01	1·02	1·24

Die Konstanten können das Verhalten dieser Estersäure nur ganz beiläufig kennzeichnen, da die Eigenleitfähigkeit des Wassers einen beträchtlichen Bruchteil der gesamten Leitfähigkeit ausmacht (bei der Müller'schen Messung für $v = 32$ etwas über 3%, bei $v = 1024$ 33%, bei der Klemenc'schen Messung für $v = 1024$ 41%). Jedenfalls ist aber die Säure

¹ Mon. f. Ch., 33, 231 (1912).

noch wesentlich schwächer als die isomere 1-Methylestersäure, entsprechend dem Umstand, daß die freie Carboxylgruppe der Dimethylaminogruppe benachbart und dadurch die innere Salzbildung erleichtert ist. Hiermit steht auch im Zusammenhang, daß diese Estersäure weiß, die isomere dagegen gelb ist.¹ Wenn auch die Konstantenwerte bei größerer Verdünnung wegen des Einflusses des Wassers sehr unzuverlässig sind, wird man immerhin vermuten dürfen, daß diese Estersäure zu jenen amphoteren Elektrolyten gehört, bei denen k_b/K (Walker'sche Bezeichnung) einen großen Wert hat. Auf dieser Vermutung beruht die Schätzung der Säurekonstante zu 3×10^{-7} .

Zusammenstellung der methylierten Aminoiso- und -terephthalsäuren.

Im folgenden sind die beobachteten oder geschätzten Affinitätskonstanten dieser Säuren und zum Vergleich auch die der *i*- und Terephthalsäure (letztere geschätzt) zusammengestellt.

Stammsubstanz	Terephthalsäure			Isophthalsäure		
	Säure	1-Ester-säure	4-Ester-säure	Säure	1-Ester-säure	3-Ester-säure
—	0·031	0·017	0·017	0·029	0·013	0·013
NH ₂	0·0265	0·015	0·0055	—	0·0044	0·00267
NHCH ₃	0·028	—	0·0036	—	—	—
N(CH ₃) ₂	0·045	0·0004	0·00003	0·0265	0·000056	0·003

Der amphotere Charakter macht sich in den Leitfähigkeiten nur bei den beiden Estersäuren der Dimethylamino-terephthalsäure sowie bei der 3-Estersäure der Dimethylamino-*i*-phtalsäure bemerkbar. Dies steht wohl damit im Zusammenhang, daß der basische Charakter der Aminogruppe durch die Dimethylierung stark erhöht wird. Daß trotzdem die Dimethylamino-*i*-phtal-1-methylestersäure, die überdies eine sehr schwache Säure ist, keinen amphoteren Charakter zeigt, muß wohl auf innere Salzbildung zurückgeführt werden.

¹ Über die Farbe von Aminoterephthalsäureabkömmlingen vgl. H. Liebermann, Habilitationsschrift Berlin 1913, p. 36 ff.

Durch den Eintritt der Aminogruppe wird die Terephthalsäure geschwächt. Die Methylierung der Aminogruppe bewirkt aber wieder eine Erhöhung der Konstante (und zwar insbesondere das zweite Methyl), so daß die Dimethylamino-terephthalsäure eine wesentlich stärkere Säure ist als die Aminoterephthalsäure und vermutlich auch als die Terephthalsäure. Dagegen ist die Dimethylamino-*i*-phtalsäure schwächer als die *i*-Phtalsäure. Auch beim Eintritt der Aminogruppe in die Estersäuren der *i*- und Terephthalsäure tritt eine Verringerung der Konstante ein. Diese ist bei der Terephthalsäure geringfügig, wenn die Aminogruppe in *o*-Stellung zum veresterten Carboxyl steht, dagegen sehr beträchtlich bei *o*-Stellung zwischen Aminogruppe und freiem Carboxyl; bei der *i*-Phtalsäure ist sie immer beträchtlich, und zwar in dem Fall, wo die Aminogruppe in *o*-Stellung zum veresterten Carboxyl steht, bedeutender als im anderen Fall, also entgegengesetzt den von der Terephthalsäure abstammenden Estersäuren. Methylierung der Aminogruppe bewirkt bei den Estersäuren (höchstens die 4-Amino-*i*-phtal-3-estersäure ausgenommen) nicht eine Erhöhung, sondern eine Erniedrigung der Konstante. Bei den Terephthalsäureabkömmlingen ist in allen Fällen die Änderung beim Übergang von der NHCH_3 -Gruppe zur $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe viel größer als beim Übergang von der NH_2 - zur NHCH_3 -Gruppe. Von den isomeren Estersäuren haben jene die höhere Konstante, bei denen das freie Carboxyl nicht in *o*-Stellung zur Aminogruppe steht; nur für die Estersäuren der nicht methylierten Amino-*i*-phtalsäure gilt diese Regel nicht.

An den Aminobenzoesäuren sind diese Verhältnisse von Johnston¹ und Cumming² untersucht und von Walker³ besprochen worden. Bei der *o*-Aminobenzoesäure bewirkt die Methylierung der Aminogruppe einen starken Abfall der Säurekonstante, und zwar wirkt das zweite Methyl stärker als das erste. Cumming hat schon den betainartigen Charakter der Dimethylanthranilsäure hervorgehoben. Dieses Verhalten findet

¹ Z. physik. Ch., 57, 557 (1907).

² Ebendort, p. 574.

³ Ebendort, p. 600.

sich bei jenen Estersäuren wieder, welche substituierte An-
thranilsäuren sind, nämlich bei der 2-Aminoterephtal-4-ester-
säure und der 4-Amino-*i*-phtal-1-estersäure. Dagegen steht die
Änderung des Säurecharakters der Aminoterephtalsäure bei
der Methylierung am Stickstoff ohne Analogie da, da auch
die *m*- und *p*-Aminobenzoessäure durch Methylierung ge-
schwächt werden; letztere unterscheiden sich von der *o*-Ver-
bindung hauptsächlich dadurch, daß das zweite Methyl den
Säurecharakter nicht weiter schwächt. Die 2-Aminoterephtal-
1-estersäure wird durch die Dimethylierung viel stärker ge-
schwächt als die *m*-Aminobenzoessäure, deren COOCH_3 -
Abkömmling sie ist. Das Tatsachenmaterial reicht noch nicht
aus, um eine zusammenfassende Erklärung dieser verwickelten
Erscheinungen versuchen zu können.

Acetamino- und Anhydroacetaminoterephtalsäure (Müller).

Verwendet wurde die von Faltis¹ herrührende Anhydro-
acetaminoterephtalsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Die erhaltenen Zahlen
stimmten mit den an der Acetaminoterephtalsäure erhaltenen²
ungefähr überein, entsprechend der Leichtigkeit, mit der die
Anhydrosäure Wasser aufnimmt. Von einer einbasischen Säure
wäre eine wesentlich kleinere Konstante zu erwarten gewesen;
überdies beweist das Ansteigen der Konstante mit der Ver-
dünnung den zweibasischen Charakter der in der Lösung
befindlichen Säure.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$, $\mu_\infty = 375$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 48$, $K = 0.079$, $10^6 s = 66$.

v	1024	2048
μ	242.4	306.9
$10^4 k$	11.5	18.0

Süss, der konzentriertere Lösungen untersucht hat, hat
als Konstante der ersten Stufe $k = 0.00098$ angenommen,
aber schon darauf hingewiesen, daß dieser Wert vielleicht
wegen der zweistufigen Dissoziation zu hoch ist. Die Neu-
berechnung zeigt, daß diese Vermutung begründet war. Rechnet

¹ Mon. f. Ch., 33, 192 (1912).

² Süss, Mon. f. Ch., 26, 1335 (1905).

man mit dem Süss'schen k -Wert s (Gleichungen 7, 8, 2) aus $v = 2048$, so erhält man $10^6 s = 46$. Mit diesen Konstantenwerten erhält man die μ_1 der folgenden Tabelle, in die auch die Beobachtungen von Süss aufgenommen sind. Diese Konstantenwerte sind, wie man sieht, unbrauchbar. Man bekommt aber auch keine brauchbaren Werte, wenn man k und s aus allen sechs Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate ausrechnet. Diese Rechnung liefert $10^5 k = 65$, $10^6 s = 93$. Hiermit ergeben sich die μ_2 . Die Ursache dieses Mißerfolges liegt in systematischen Beobachtungsfehlern. Rechnet man k und s bloß aus den Beobachtungen von Müller nach Gleichung IV, so erhält man ungefähr $10^5 k = 79$, $10^6 s = 66$ und damit die μ_3 , g_1 und g_2 . Letztere Werte stellen die Beobachtungen mit Ausnahme der beiden größten Verdünnungen von Süss dar. Offenbar war das von Süss benutzte Präparat nicht ganz rein und gab infolgedessen bei großer Verdünnung zu kleine Leitfähigkeitswerte.

v	600	700	1024	1200	1400	2048
$\mu_{\text{gef.}}$	197.7	207.8	242.4	248.5	259.7	306.9
μ_1	206.3	219.5	249.2	262.0	274.5	306.8
μ_2	191.6	204.0	236.8	251.6	266.5	305.6
μ_3	198.8	210.5	241.6	255.6	269.2	304.9
100 g_1 ...	45.73	47.84	52.77	54.66	56.40	60.08
100 g_2 ...	3.46	3.95	5.55	6.42	7.34	10.10

Mit dem neuen Wert $K = 0.079$ ist die Übereinstimmung mit der Faktorenregel, die 0.084 fordert, besser als es früher schien.¹ Dagegen ist die Summe der Konstanten der beiden Methylestersäuren² ($0.026 + 0.072 = 0.098$) nicht unerheblich größer als das K der Säure. Immerhin kann man die Konstanten der zweiten Stufe für jedes einzelne Carboxyl schätzen³ und erhält k'/k'' aus den Estersäuren 2.76, aus den Faktoren 2.77, daher für die Dissoziationskonstante des einwertigen Ions mit Ladung in 1 $s' = 0.00009$, für das andere Ion $s'' = 0.00025$.

¹ Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, 1271 (1905).

² Siehe das Folgende.

³ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 620 (1902).

2-Acetaminoterephthal-1-methylestersäure (Müller).

Dieses Präparat und ebenso die isomere Estersäure stammten von F. Faltis.¹

$C_{11}H_{11}O_5N$, Schmelzpunkt 254 bis 255°, $\mu_\infty = 374.4$, $K = 0.0261$.

v	1024	2048
μ	149.6	191.7
$10^5 k$	26.0	26.2

Mit der Faktorenregel berechnet sich in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert $K = 0.024$.

2-Acetaminoterephthal-4-methylestersäure (Müller).

Ein unreines Präparat war schon von Süß² gemessen worden. Die Messung an dem reineren Präparat stimmt damit genügend überein.

$C_{11}H_{11}O_5N$, Schmelzpunkt 207 bis 208°, $\mu_\infty = 374.4$, $K = 0.072$. Die Faktorenregel führt auf $K = 0.066$.³

v	1500	3000
μ	236.5	276.5
$10^5 k$	72.2	69.5

Acetmethylaminoterephthalsäure (Müller).

Auch diese Säure ist an einem unreineren Präparat bereits von Süß gemessen worden. Die Messung an einem reinen, von F. Faltis⁴ herstammenden Präparat gab nicht unerheblich höhere Werte.

$C_{11}H_{11}O_5N$, Zersetzungspunkt 216°, $\mu_\infty = 374.4$, $K = 0.14$, $10^6 s = 49.5$.

v	150	300	512	600	1024	1200	2048
μ	138.4	180.4	219.9	229.9	273.45	284.7	324.2
$10^4 k$	14.4	14.9	16.3	16.3	—	—	—
$10^6 s$	—	—	—	—	51.4	47.6	42.2
$\mu_{\text{ber.}}$	140.0	182.3	219.7	231.6	273.1	285.2	328.6

¹ Mon. f. Ch., 33, 203, 196 (1912).

² Mon. f. Ch., 26, 1336 (1905).

³ Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, 1271 (1905).

⁴ Mon. f. Ch., 33, 163 (1912).

Setzt man $k = 0.0014$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 48$, so erhält man nach Gleichung 7 die in der Tabelle stehenden s -Werte. Setzt man $k = 0.0014$, $10^6 s = 49.5$, so erhält man die $\mu_{\text{ber.}}$ der Tabelle, die mit den Beobachtungen ausreichend übereinstimmen. Die Konstante der ersten Stufe ist größer, die der zweiten kleiner als die der Acetaminoterephtalsäure. Bezüglich der ersten Stufe zeigt sich wieder die Erscheinung, daß Methylierung am Stickstoff negativierend wirkt.

Trimellithsäure (Müller).

Das Präparat stammte von O. Auspitzer.¹

$C_9H_6O_6$, $\mu_\infty = 376.5$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 52.3$, $K = 0.32$, $s = 0.00011$.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	103.8	139.0	181.25	229.4	284.0	340.7
$10^4 k$	32.8	33.8	34.9	37.1	—	—
$10^6 s$	—	—	—	95.1	105.9	108.9
$\mu_{\text{ber.}}$	104.1	138.9	181.5	230.9	284.7	340.7
$100 g_1$	26.94	35.48	45.39	55.82	65.24	71.46
$100 g_2$	0.33	0.67	1.34	2.60	4.89	8.99

Die $\mu_{\text{ber.}}$ sind mit $k = 0.0032$, $s = 0.00011$ erhalten; sie stimmen mit den gefundenen Werten gut überein. Die dritte Dissoziationsstufe macht sich bei den größten untersuchten Verdünnungen noch nicht bemerklich. Eine Besprechung der an der Trimellithsäure und ihren Estersäuren erhaltenen Konstanten findet sich in der ungefähr gleichzeitig erscheinenden Mitteilung: »Über die elektrolytische Dissoziation dreibasischer Säuren und ihrer Estersäuren«.

Trimellith-1-methylester-2,4-säure (Müller).

Präparat von H. Perndanner.² Die μ sind Mittel zweier sehr gut stimmender Versuchsreihen.

$C_{10}H_8O_6$, $\mu_\infty = 375.3$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 50.3$, $K = 0.18$, $10^6 s = 78$.

v	64	128	256	512	1024
μ	107.1	145.0	190.05	241.2	297.4
μ_1 ber.	109.0	145.4	189.7	241.2	297.9
μ_2 ber.	107.2	143.2	187.4	239.3	297.5

¹ Mon. f. Ch., 31, 1259 (1910).

² Mon. f. Ch., 31, 1267 (1910).

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sich $k = 0.0017849$, $10^6 s = 78.12$. Hieraus folgen die μ_1 ber. Die Übereinstimmung ist in der Regel ausgezeichnet, für $v = 64$ genügend. Rechnet man die Konstanten bloß aus den zwei Beobachtungen für $v = 64$ und $v = 1024$ nach IV, so erhält man ungefähr $k = 0.001692$, $10^6 s = 88.15$ und damit die μ_2 ber., welche schlechter stimmen und systematische Abweichungen zeigen.

Trimellith-2-methylester-1,4-säure (Müller).

Präparat von Perndanner.¹ $K = 0.26$, $10^6 s = 99$.

v	64	128	256	512	1024
μ	125.7	167.4	216.3	270.0	325.2
$\mu_{\text{ber.}}$	127.4	168.0	215.7	269.2	325.5

Nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab sich näherungsweise $k = 0.0026026$, $10^6 s = 98.788$. Die damit berechneten $\mu_{\text{ber.}}$ stimmen recht gut.

Trimellith-4-methylester-1,2-säure (Müller).

Präparat von Perndanner.² $K = 0.289$, $10^6 s = 11?$

v	64	128	256	512	1024
μ	130.35	169.3	212.1	256.7	300.8
$10^4 k$	28.9	29.0	28.7	29.0	31.66
$\mu_{\text{ber.}}$	130.8	169.8	213.8	259.1	300.9

Während bei den anderen Trimellithmonomethylester-säuren die einstufig gerechnete Konstante schon von $v = 64$ an merklich ansteigt, verhält sich die 4-Estersäure bis $v = 512$ wie eine einbasische Säure, entsprechend dem Umstand, daß die beiden freien Carboxyle in *o*-Stellung stehen. Die Konstante der zweiten Stufe kann nur recht unsicher berechnet werden. Der obenstehende Wert wurde aus der größten Verdünnung nach Gleichung 7 ausgerechnet und diente zur Berechnung der $\mu_{\text{ber.}}$, welche mit den Beobachtungen in der Regel gut stimmen.

¹ Mon. f. Ch., 31, 1270 (1910).

² Mon. f. Ch., 31, 1272 (1910).

Trimellith-1, 2-dimethylestersäure (Müller).

Präparat von H. Perndanner.¹ Die Lösung ließ sich ohne Erwärmen bereiten. Das Ansteigen der Konstante deutet darauf hin, daß das Präparat etwas Monoestersäure enthielt.

$$C_{11}H_{10}O_6, \mu_{\infty} = 374 \cdot 6, K = 0 \cdot 034.$$

v	128	256	512	1024
μ	70·7	97·4	130·6	170·3
$10^5 k$	34·3	35·7	36·4	37·0

Andere Trimellithdimethylestersäuren (Auspitzer).

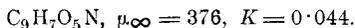
Daß die beiden anderen Diestersäuren besser leiten als die 1, 2-Diestersäure, wurde nur in der Weise nachgewiesen, daß Lösungen mit $v = 2000$ in 20prozentigem Alkohol im selben Widerstandsgefäß untersucht wurden. Die Widerstände waren bei der 1, 2-Diestersäure 1704, bei der 1, 4-Säure 1198, bei der 2, 4-Säure 1086 Ohm. Diese Widerstände verhalten sich verkehrt wie die Dissoziationsgrade unter den Versuchsbedingungen. Macht man die (wahrscheinlich allerdings mit einem erheblichen Fehler behaftete) Annahme, daß das Verhältnis der Dissoziationsgrade auch in wässriger Lösung bei $v = 2000$ dasselbe ist, und setzt man auf Grund der experimentell ermittelten Dissoziationskonstante der 1, 2-Diestersäure für diese bei $v = 2000$ $\alpha = 0 \cdot 552$, so erhält man für die 1, 4- und 2, 4-Diestersäure die Dissoziationsgrade 0·786 und 0·867 und die Affinitätskonstanten 0·144 und 0·283. Da die Lösungen organischer Säuren in 20prozentigem Alkohol weniger dissoziiert sind als die in Wasser, sind die so geschätzten Dissoziationsgrade so groß, und zwar um so mehr, je stärker dissoziiert die Säure ist. Daher dürfte insbesondere $K = 0 \cdot 283$ erheblich zu groß sein. Jedenfalls zeigen aber die Zahlen, daß von den Diestersäuren die 2, 4-Verbindung die stärkste, die 1, 2-Verbindung die schwächste Säure ist.

Trimellith-1-amid-2, 4-säure (Auspitzer).

Diese und die folgende Säure wurden von Auspitzer dargestellt.²

¹ Mon. f. Ch., 31, 1274 (1910).

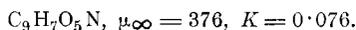
² Mon. f. Ch., 31, 1296 (1910).



v	32	64	128	256	512	1024	2048
μ	42.0	57.9	79.7	107.6	142.8	183.4	229.5
$10^5 k$	43.9	43.8	44.5	44.9	45.4	45.3	46.7

Die zweite Dissoziationsstufe macht sich sehr wenig bemerklich; daher ist die Berechnung ihrer Konstante kaum tunlich. Die Säure ist wesentlich schwächer als die 1-Methyl-estersäure, aber etwas stärker als *i*-Phtalsäure. Die Gruppe CONH_2 wirkt daher als negativierender Substituent, aber viel schwächer als COOCH_3 . Hierdurch wird die zurückhaltende Auffassung gerechtfertigt, welche Süß¹ gelegentlich der Besprechung der Leitfähigkeiten der Halbamide der Homophthal-säure geäußert hat.

Trimellith-2-amid-1, 4-säure (Auspitzer).

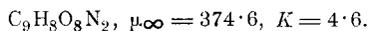


v	32	64	128	256	512	1024	2048
μ	54.2	74.5	101.1	133.9	173.4	217.3	260.1
$10^5 k$	75.8	76.5	77.2	76.9	77.1	77.3	75.8

Die zweite Dissoziationsstufe macht sich nicht deutlich bemerkbar. Auch hier wirkt CONH_2 negativierend.

5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure (Müller).

Das Präparat wurde von H. Strauch² hergestellt, die Konstitution von Wegscheider und Klemenc³ ermittelt.



v	256	512	1024
μ	347.5	359.3	367.3
$10^3 k$	46.3	44.1	48.4

Aus den Faktoren berechnet sich $K = 5.2$, also trotz der Häufung der Substituenten leidlich übereinstimmend mit dem gefundenen Wert.

¹ Mon. f. Ch., 26, 1340 (1905).

² Mon. f. Ch., 29, 561 (1908).

³ Mon. f. Ch., 31, 714 (1910).

6-Nitro-m-toluylsäure (4-Nitro-3-methylbenzoesäure) (Müller).

Die Probe wurde von Ph. Axer¹ durch Oxydation von 4-Nitro-*m*-xylol erhalten.

$C_8H_7O_4N$, Schmelzpunkt 219° , $\mu_\infty = 377$, $K = 0.031$.

v	1024	2048
μ	160.8	205.9
$10^5 k$	31.0	32.1

Aus den Faktoren berechnet sich $K = 0.034$.

p-Sulfobenzoesäure (Lux).

Präparat von M. Furcht.² Die Gehalte der Lösungen wurden durch Titration mit ungefähr 0.05 n. $Ba(OH)_2$ ermittelt. Es wurden fünf Versuchsreihen ausgeführt. Die erste gab bei mittleren Konzentrationen höhere Werte als die übrigen.

$C_7H_6O_5S$, $\mu_\infty = 380$, $l_K = 346$, $l_{2.1} = 54$, $K = 50^2$, $10^6 s = 140$.

v	67.04	134.1	268.2	536.4	1072.8	2145
μ	375.9	388.3	398.3	412.5	432.4	459.9
v	93	186	372	744	1488	2976
μ	377.4	387.6	402.7	418.1	439.9	483.7
v	465.8	931.6	1863			
μ	401.6	426.5	449.7			
v	104.2	208.4	416.8	833.6	1667	
μ	379.4	387.2	397.7	417.4	439.7	
v	221.4	442.8	885.6	1771	3542	
μ	389.7	405.4	421.5	446.5	486.2	

μ_∞ wurde etwas höher angenommen, als der Atomzahl entspricht, da die Sulfosäureionen eine etwas größere Beweglichkeit haben als Carbonsäureionen von gleicher Atomzahl.³ Aus dem gleichen Grund wurde auch die Beweglichkeit des zweiwertigen Ions etwas höher angesetzt, als der Atomzahl entspricht. Streng genommen haben vielleicht die beiden isomeren einwertigen Ionen etwas verschiedene Beweglichkeit.

¹ Noch nicht veröffentlicht.

² Mon. f. Ch., 23, 1126 (1902).

³ Ostwald, Z. physik. Ch., 2, 851 (1888); Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl., II¹, 681 (1893); Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 339 (1902); Wegscheider und Lux, Mon. f. Ch., 30, 415, 421 (1909).

Hiervon kann um so mehr abgesehen werden, als zweifellos die Ionisation an der Sulfogruppe gegenüber der an der Carbonylgruppe bei weitem überwiegt.

Die Säure befindet sich offenbar schon bei den größten angewendeten Konzentrationen in dem Gebiet, wo die zweite Dissoziationsstufe merklich ist. Es mußten daher k und s gleichzeitig berechnet werden; dabei ergaben sich Schwierigkeiten. Zunächst schien es wünschenswert, aus den Beobachtungen eine kleinere Anzahl von Wertepaaren von v und μ abzuleiten, die für die weitere Rechnung benutzt werden sollten. Die Anwendung der bei einbasischen Säuren geprüften Interpolationsformeln verbot sich durch den Umstand, daß hier die zweite Dissoziationsstufe sich stark geltend macht. Es wurden daher durch graphische Interpolation unter Vernachlässigung der stark abweichenden Werte der ersten Reihe folgende Wertepaare ermittelt, denen auch gleich die Ergebnisse der Berechnungen beigefügt sind:

v	64	128	256	512	1024	2048	2500	3200
$\mu_{\text{gef.}}$. . .	375	382	392	406	426·5	453	465	485 ?
μ_1	374·4	382·7	392·1	406·0	428·5	462·7	475·2	491·8
μ_2	375·8	382·7	390·0	403·4	423·8	455·8	467·4	483·4
μ_3	371·5	381·0	390·8	404·8	426·8	460·5	472·7	489·3
100 g_1	95·91	96·61	95·83	93·29	88·46	80·63	77·76	73·85
100 g_2	0·87	1·73	3·33	6·28	11·33	19·27	22·15	26·08

Da das Massenwirkungsgesetz bei Sulfosäuren in nicht zu hohen Konzentrationen gilt,¹ war die Anwendung der von mir abgeleiteten Formeln zur Berechnung der beiden Dissoziationskonstanten unbedenklich. Jedoch wurden die Werte für $v = 64$ und $v = 128$ weggelassen, weil sich bei ihnen möglicherweise die Anomalie der starken Elektrolyte geltend machen konnte, ferner die Werte für $v = 2500$ und $v = 3200$, da auf diese die Beobachtungsfehler großen Einfluß haben. Die Berechnung von k und s nach der Methode der kleinsten Quadrate führte aber auf negative k -Werte, und zwar auch dann, wenn für g_2 und seinen Differentialquotienten die genaue Formel II benutzt wurde. Daher wurde zunächst ein

¹ Vgl. Wegscheider und Lux, Mon. f. Ch., 30, 411 (1909).

Näherungswert von k durch Berechnung der s für verschiedene willkürlich gewählte k aufgesucht.¹ Hierbei gaben auch offenbar zu große k -Werte (z. B. $k = 1$) einen Anstieg der s nur von $v = 256$ bis $v = 512$, während beim Übergang auf $v = 1024$ s wieder fiel. Daher konnte vermutet werden, daß schon der Versuchswert für $v = 1024$ merklich zu klein ist. Daher wurden k und s aus den Verdünnungen 256 und 512 nach Gleichung IV gerechnet; so ergab sich $k = 0.59975$, $s = 0.00014424$. Hiermit wurden die μ_1 erhalten. Die Übereinstimmung mit den gefundenen Werten ist bis $v = 1024$ durchaus ausreichend; die gute Übereinstimmung bei $v = 64$ war eigentlich wegen der Anomalie der starken Elektrolyte nicht zu erwarten. Bei den hohen Verdünnungen sind die berechneten Werte durchwegs zu hoch; diese Abweichungen könnten vielleicht auf den bekannten Einfluß der Verunreinigungen zurückgeführt werden.

Da es aber immerhin etwas willkürlich war, für die Rechnung nur zwei Beobachtungen zu benutzen, wurde den Ursachen des Versagens der Methode der kleinsten Quadrate in der bisher angewendeten Form nachgegangen und dann mit den verbesserten Formeln II, IX, XII bis XIV¹ gerechnet, einmal unter Benutzung der Beobachtungen von $v = 128$ bis $v = 2048$, einmal aus den Beobachtungen für $v = 128$ bis $v = 1024$. Erstere Rechnung gab $k = 0.75031$, $10^6 s = 127.44$ und daraus die μ_2 , letztere $k = 0.455$, $10^6 s = 139.1$ und daraus die μ_3 , g_1 und g_2 .

Der Gesamtheit der Beobachtungen entsprechen am besten die μ_2 . Doch sind die Abweichungen bei den Verdünnungen 512 und 1024 ziemlich beträchtlich. Ich glaube daher die Konstantenwerte, die den μ_3 zugrunde liegen, bevorzugen zu sollen, welche die Verdünnungen zwischen 128 und 1024 besser darstellen. Auf die Abweichung bei $v = 64$ kann kein Gewicht gelegt werden, weil sie der Anomalie der starken Elektrolyte entspricht, auf die von 2048 aufwärts nicht, weil

¹ Siehe die ungefähr gleichzeitig erscheinende Abhandlung »Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren. III. Mitteilung.« Dort findet sich auch eine andere Art der Berechnung, bei der zuerst s (aus den Beobachtungen bei großer Verdünnung) und daraus k ermittelt wird.

die beobachteten Werte leicht zu klein sein können. Jedenfalls sieht man, daß in diesem Fall die Konstante der zweiten Stufe mit ziemlicher Sicherheit ermittelt werden kann, daß dagegen die Konstante der ersten Stufe sehr unsicher ist. Letzteres ist begreiflich, da schon bei den größten Konzentrationen 96 % der Säure dissoziiert sind.

Die *p*-Sulfobenzoesäure ist eine merklich stärkere Säure als die *m*-Sulfobenzoesäure.¹ Es scheint daher, daß ebenso wie bei den Carbonsäuren auch bei den Sulfosäuren die COOH-Gruppe von der *p*-Stellung aus stärker negativierend wirkt als von der *m*-Stellung.

p-Sulfobenzoe-*a*-methylestersäure (Lux).

Präparat von M. Furcht.² 0.1 g konnte durch mehrstündiges Schütteln mit 500 cm³ Wasser nicht in Lösung gebracht werden. Daher wurde filtriert und der Gehalt des Filtrats durch Verseifen mit salzsäurehaltigem Wasser und Titrieren mit Barytlösung bestimmt. Es ergab sich $\nu = 1123$. Ebenso wie bei der isomeren *m*-Säure³ zeigt die Lösung infolge Verseifung eine zeitliche Zunahme der Leitfähigkeit. Die erste Messung wurde 465 Minuten nach dem Eintragen des festen Präparats in das Wasser gemacht. Die Zeiten der folgenden Messungen sind von der Zeit der ersten Messung an gezählt.

C₈H₈O₅S, Schmelzpunkt 195°, $\mu_{\infty} = 378$.

Zeit (Min.).....	0	20	46	76
μ	264.3	268.3	272.9	278.7

Die Leitfähigkeit der reinen Estersäure wurde ebenso geschätzt wie bei der entsprechenden *m*-Säure. Es ergab sich $\mu = 220$ und daher $K = 0.072$. Der Wert ist etwas höher als der der isomeren *m*-Estersäure, was zu erwarten war.

β -Chrysensäure (Lux).

Eine Probe der Säure verdanke ich ihrem Entdecker C. Gräbe.⁴

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 339 (1902).

² Mon. f. Ch., 23, 1129 (1902).

³ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 342 (1902).

⁴ Vgl. Ber. D. ch. G., 33, 680 (1900); Lieb. Ann., 335, 129 (1904).

$C_{17}H_{12}O_2$, Schmelzpunkt 114° , $\mu_\infty = 373.9$, $K = 0.093$.

v	1231	1862	2462	3724
μ	239.8	262.0	278.2	296.4
$10^5 k$	93.1	88.0	87.7	81.4

Die β -Chrysensäure ist eine in benachbarter Stellung phenylierte α -Naphtoesäure. Letztere hat nach Bethmann¹ $K = 0.0204$. Der Eintritt der Phenylgruppe in o -Stellung erhöht also die Konstante auf das 4.56fache.

Die isomere Chrysensäure oder o -(β -Naphtyl)-benzoesäure, von der Herr Prof. Gräbe ebenfalls eine Probe zur Verfügung gestellt hatte, konnte wegen ihrer großen Schwerlöslichkeit nicht gemessen werden.

Chrysodiphensäure (Lux).

Diese von Gräbe und Gnehm² dargestellte Säure verdanke ich ebenfalls Herrn Prof. Gräbe.

$C_{18}H_{12}O_4$, Schmelzpunkt 190° , $\mu_\infty = 373.5$, $K = 0.16$.

v	622.3	1244.6	2489
μ	232.0	270.6	313.7
$10^4 k$	16.4	15.3	17.7

Die zweite Dissoziationsstufe wird erst bei sehr hohen Verdünnungen merklich. Die Stellung der beiden Carboxyle im Phenyl- und im Naphtalinrest in benachbarter Stellung zur Bindestelle bewirkt also ein ähnliches Verhalten wie die o -Stellung in aromatischen Verbindungen.

r-Asparagin- β -äthylestersäure (Lux).

Präparat von E. Frankl.³

$C_6H_{11}O_4N$, Schmelzpunkt 200° , $\mu_\infty = 376$.

v	75.45	150.9	301.8	603.6	1207
μ	8.47	12.01	16.48	21.85	27.44
$10^7 k$	68.8	69.8	66.5	59.4	47.6

¹ Z. physik. Ch., 5, 399 (1890).

² Ber. D. ch. G., 35, 2744 (1902); Lieb. Ann., 335, 113 (1904).

³ Mon. f. Ch., 27, 491 (1906).

Man kann aus diesen Zahlen nicht auf die Konstante der Säuredissoziation schließen. Denn das Fallen der Konstante zeigt, daß ein amphoterer Elektrolyt mit ziemlich stark basischen Eigenschaften vorliegt, und in diesem Fall sinkt nach Walker die scheinbare Dissoziationskonstante von zu großen auf zu kleine Werte. Aber jedenfalls ist die Asparaginäthylestersäure eine schwächere Säure als die von Walker gemessene Bernsteinäthylestersäure. Da optisch aktive Stoffe und die zugehörigen Razemkörper dieselbe Leitfähigkeit zeigen, können die Werte mit den von Walden¹ gemessenen der Asparaginsäure² und des β -Asparagins³ verglichen werden. Die Asparaginsäure zeigt als zweibasische Säure eine wesentlich höhere Leitfähigkeit und gibt mit der Verdünnung ansteigende Konstanten; dieses Ansteigen wird aber wahrscheinlich lediglich durch den amphoteren und nicht durch den zweibasischen Charakter bedingt, da ihre Konstante der zweiten Stufe sehr klein ist.⁴ Das Asparagin, welches an Stelle der Estergruppe der β -Estersäure die CONH_2 -Gruppe hat, leitet sehr viel schlechter.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeit einer größeren Anzahl organischer Säuren in wässriger Lösung bei 25° wird gemessen und die Ergebnisse besprochen. Bei den Aminosäuren liegen sehr verwickelte Verhältnisse vor. Die Gesetze der zweistufigen Dissoziation werden an einer Anzahl von Beispielen bestätigt, u. a. auch an einer Sulfocarbonsäure.

2. Die *i*-Phtalmethylestersäure ist dimorph.

3. COOCH_3 in *m*-Stellung erhöht die Dissoziationskonstante auf das 2·13 fache, Phenyl in *o*-Stellung (in der α -Naphtoesäure) auf das 4·56 fache. CONH_2 ist ein schwach negativierender Substituent.

¹ Z. physik. Ch., 8, 481 (1891).

² Siehe auch Winkelblech, Z. physik. Ch., 36, 566 (1901).

³ Siehe auch Lundén, Z. physik. Ch., 54, 559 (1906).

⁴ Wood, Chem. Zentr., 1914, II, 1302.

4. Es werden weitere Fälle von aromatischen Säuren aufgefunden, bei denen die Faktorenregel nicht stimmt, obwohl nicht die Stellungen 1, 2, 3 oder 1, 2, 6 vorliegen.

5. Es werden weitere Fälle von abnorm kleinen, auf Tautomerie zwischen Carbonsäureformel und Oxylaktonformel zurückzuführenden Dissoziationskonstanten mitgeteilt.

6. Die Methyl- und die Äthylestersäure der 4-Oxyphtalsäure verhalten sich wesentlich verschieden, indem erstere abnorm kleine Dissoziationskonstanten zeigen, letztere dagegen ziemlich normale.