

Über die elektrolytische Dissoziation dreibasischer Säuren und ihrer Estersäuren

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)

Die Grundlage der Lehre von der elektrolytischen Dissoziation zwei- und mehrbasischer Säuren bildet die von Ostwald herrührende Erkenntnis, daß diese Dissoziation stufenweise erfolgt. Ich¹ habe dann gezeigt, daß man bei genügend stark dissoziierten zweibasischen Säuren die Konstanten der beiden Dissoziationsstufen aus der Leitfähigkeit der freien Säure berechnen kann. Bei unsymmetrischen zweibasischen Säuren ist die Konstante der ersten Stufe gleich der Summe der Konstanten der beiden möglichen Dissoziationen der ersten Stufe.² Dagegen steht die Gesamtkonstante der zweiten Dissoziationsstufe zu den Konstanten der beiden wirklich auf-

¹ Mon. f. Ch., 23, 599 (1902); 26, 1235 [1905], und eine jetzt erscheinende dritte Mitteilung. Vgl. auch Wegscheider und Müller, Mon. f. Ch., 33, 906 (1912); Wegscheider, Z. f. El., 20, 18 (1914); Drucker, Z. f. El., 20, 83 (1914). Gegenüber dieser Äußerung Drucker's möchte ich hervorheben, daß vor mir niemand gezeigt hat, daß die Dissoziation zweibasischer Säuren sich durch die zweistufige Dissoziation völlig darstellen läßt. Denn die Ermittlung der Konstanten der zweiten Stufe durch die Untersuchung der sauren Salze hat nicht gezeigt, daß die Dissoziation der Säuren durch diese Konstanten darstellbar ist.

² Wegscheider, Mon. f. Ch., 16, 153 (1895).

tretenden Dissoziationen der zweiten Stufe in einem verwickelteren Verhältnis.¹

Bei dreibasischen Säuren kommt noch eine dritte Dissoziationsstufe hinzu. Da nach einem von Ostwald zuerst ausgesprochenen Gedanken vorhandene elektrische Ladungen die weitere Dissoziation erschweren und schon die zweite Dissoziationsstufe sich in den meisten Fällen erst in größerer Verdünnung bemerkbar macht, wird die dritte Dissoziationsstufe bei den für Leitfähigkeitsmessungen gewöhnlich benutzten Verdünnungen nur selten nachweisbar sein. Man kann daher bei ihnen meistens die Gesamtkonstanten der ersten und zweiten Dissoziationsstufe nach den Formeln für zweibasische Säuren rechnen, was ich in einigen Fällen schon getan habe. Hiermit ist für symmetrische dreibasische Säuren die ganze Frage erledigt, wenn die dritte Dissoziationsstufe vernachlässigt werden kann. Für unsymmetrische dreibasische Säuren kommen dagegen noch die Beziehungen zwischen den Gesamtkonstanten der beiden Dissoziationsstufen und den Konstanten der wirklich auftretenden Dissoziationen in Betracht. Diese sind naturgemäß zum Teil anders als bei zweibasischen Säuren. Messungen, welche Herr Dr. N. L. Müller in meinem Laboratorium an der Trimellithsäure und ihren Estersäuren ausführte, veranlaßten mich, diese Beziehungen abzuleiten.

Die Dissoziation dreibasischer Säuren.

Dreibasische Säuren lassen sich von einer Stammsubstanz XH_3 durch Ersatz der Wasserstoffe durch die sauren Gruppen a, b, c ableiten. Diese sollen sich bei der elektrolitischen Dissoziation durch Abgabe von Wasserstoffionen in die geladenen Reste a', b', c' verwandeln. Mit diesen Bezeichnungen lassen sich die in Betracht kommenden Dissoziationen durch folgendes Schema wiedergeben. Den Formeln sind in Klammer die Zeichen für die Mengen dieser Molekelarten in Bruchteilen der angewendeten Säure beigesetzt, den Strichen, welche die möglichen Dissoziationen andeuten, die Bezeichnungen der zugehörigen Gleichgewichtskonstanten.

¹ Gleichungen 15, 16 bei Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 618 (1902).

Für die **zweite Dissoziationsstufe** hat man

$$\begin{aligned} s_1 &= g_2' H / g_1' v, & s_2 &= g_2'' H / g_1' v, & s_3 &= g_2''' H / g_1' v, \\ s_4 &= g_2' H / g_1'' v, & s_5 &= g_2'' H / g_1'' v, & s_6 &= g_2''' H / g_1'' v. \end{aligned} \quad 4)$$

Die Gesamtkonstante der zweiten Dissoziationsstufe ist

$$s = (g_2' + g_2'' + g_2''') H / (g_1' + g_1'' + g_1''') v. \quad 5)$$

Das Mengenverhältnis der isomeren zweiwertigen Ionen ist gegeben durch

$$g_2' : g_2'' : g_2''' = g_1' s_1 : g_1' s_2 : g_1'' s_3 = g_1'' s_4 : g_1'' s_5 : g_1'' s_6$$

und wegen der Beziehungen zwischen den g_1 und k (Gleichung 7) auch durch

$$g_2' : g_2'' : g_2''' = k' s_1 : k' s_2 : k'' s_3 = k'' s_4 : k''' s_5 : k''' s_6. \quad 6)$$

Auch das Mengenverhältnis der zweiwertigen Ionen ist von der Verdünnung unabhängig.

Abgesehen vom Lösungsmittel hat man acht Konzentrationen. Zwei Gleichungen zwischen diesen Konzentrationen werden durch das Gesetz von der Erhaltung der Masse, beziehungsweise durch die Elektroneutralität der Lösung geliefert. Da es außerdem neun Gleichgewichtsbedingungen gibt (Gleichungen 1 und 4), so sind von den neun Gleichgewichtskonstanten drei durch die übrigen bestimmt. Durch Division der entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen erhält man die auch beim Auftreten der dritten Dissoziationsstufe gültigen Beziehungen

$$\begin{aligned} s_1/s_4 &= g_1''/g_1' = k''/k', & s_2/s_3 &= g_1'''/g_1' = k'''/k', \\ s_3/s_6 &= g_1'''/g_1'' = k'''/k''. \end{aligned} \quad 7)$$

Hierdurch können drei Gleichgewichtskonstanten eliminiert werden. Von anderen Formen der Beziehungen zwischen den Konstanten sei die erwähnt, welche durch Multiplikation der ersten und dritten Gleichung von 7) und Division durch die zweite entsteht:

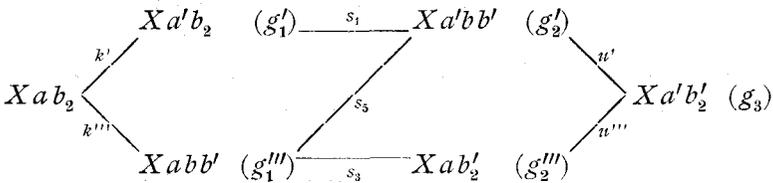
$$s_1 s_3 s_5 = s_2 s_4 s_6. \quad 8)$$

Um die Beziehung zwischen der Gesamtdissoziationskonstante der zweiten Stufe und den Konstanten der wirklich auftretenden Dissoziationen zu erhalten, kann man in Gleichung 5) H/v und die g mit Hilfe der Gleichungen 4) und gegebenenfalls auch 7) eliminieren und erhält

$$s = \frac{s_1 s_4 s_5 + s_2 s_4 s_5 + s_1 s_3 s_5}{s_4 s_5 + s_2 s_4 + s_1 s_5} = \frac{k' s_1 + k'' s_3 + k''' s_5}{k' + k'' + k'''} \quad 9)$$

Diese Gleichungen können mittels der Gleichungen 7) und 8) noch auf andere Formen gebracht werden. Der Fall der zweibasischen Säuren geht daraus durch $k''' = 0$, $s_2 = s_3 = 0$ hervor.

Sind zwei saure Gruppen (etwa b und c) völlig gleichwertig, so werden identisch s_1 mit s_2 , s_3 mit s_6 , s_4 mit s_5 , g_1'' mit g_1''' und g_2' mit g_2'' . Das Dissoziationsschema vereinfacht sich auf



und man erhält statt der Gleichungen 5 bis 9

$$s = (g_2' + g_2''')H / (g_1' + g_1''')v, \quad 10)$$

$$g_2' : g_2''' = s_1 k' : s_3 k''' = s_5 : s_3, \quad 11)$$

$$s_1 : s_5 = k''' : k', \quad 12)$$

$$s = s_1 (s_3 + s_5) / (s_1 + s_5) = (k' s_1 + k''' s_3) / (k' + k'''). \quad 13)$$

Wegen des veränderten Aufbaues des Dissoziationsschemas ist diese Gleichung nicht ein spezieller Fall von Gleichung 9, sondern davon abweichend.

Für die dritte Dissoziationsstufe hat man

$$w' = g_3 H / g_2' v, \quad w'' = g_3 H / g_2'' v, \quad w''' = g_3 H / g_2''' v \quad 14)$$

und unter Berücksichtigung von 6)

$$w' : w'' : w''' = 1/k' s_1 : 1/k'' s_2 : 1/k''' s_3. \quad 15)$$

Es kommt also durch die dritte Dissoziationsstufe nur eine unabhängige Konstante hinzu, wie es ja sein muß, da nur eine Molekelart zuwächst.

Die Gesamtkonstante der dritten Dissoziationsstufe ist

$$u = g_3 H / (g_2' + g_2'' + g_2''') v. \quad (16)$$

Unter Berücksichtigung von 14), 6) und 15) folgt daraus

$$1/u = 1/w' + 1/w'' + 1/w''' \quad (17)$$

oder

$$u = w'w''w''' / (w'w'' + w'w''' + w''w''').$$

Berechnung von Dissoziationskonstanten und Beziehungen zu den Dissoziationskonstanten der Estersäuren bei dreibasischen Säuren.

Diese Fragen können nur behandelt werden, wenn Gesetze über die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von der Konstitution bekannt sind. Das einzige in Betracht kommende Gesetz ist das Ostwald'sche Faktorengesetz, welches immerhin in vielen Fällen eine näherungsweise Berechnung von Dissoziationskonstanten erlaubt. Es ist aber nur für Carbon-säuren einigermaßen durchgearbeitet. Es soll daher jetzt die beschränkende Annahme eingeführt werden, daß die drei sauren Gruppen gleich (also z. B. drei Carboxyle), aber im allgemeinen vermöge ihrer Stellung in der Molekel ungleichwertig sein sollen. Bezeichnet man wieder eine dreibasische Säure mit $Xabc$, so sind zur Berechnung der Dissoziationskonstanten der Säure erforderlich die Konstanten der drei einwertigen Säuren XH_2a , XH_2b , XH_2c ; diese sollen mit A , B , C bezeichnet werden.¹ Ferner müssen bekannt sein die Faktoren der gegenseitigen Beeinflussung der sauren Gruppen. Diese Faktoren hängen von der Stellung ab. Bei gleicher Stellung aber müssen sie gleich sein, wenn die Faktorenregel in ihrer bisherigen Form anwendbar sein soll. Es wird daher die Beeinflussung der Gruppe a durch b ebenso groß sein wie die

¹ Wenn die drei Wasserstoffatome gleichwertig sind, wie es im nicht-substituierten Benzol der Fall ist, so ist $A = B = C$.

Beeinflussung der Gruppe b durch a .¹ Es soll der Faktor der gegenseitigen Beeinflussung von a und b mit α , der der Beeinflussung von b und c mit β , der der Beeinflussung von c und a mit γ bezeichnet werden. Nach den bisherigen Erfahrungen² ist im Fall der Gültigkeit des Faktorengesetzes der Einfluß eines methylierten oder äthylierten Carboxyls auf die Dissoziationskonstante eines anderen Carboxyls vom Einfluß eines freien Carboxyls nur wenig verschieden. Es soll daher bei den Estersäuren die nur näherungsweise richtige Voraussetzung gemacht werden, daß die Faktoren der durch Methyl oder Äthyl veresterten Carboxyle denen der freien Carboxyle gleich seien.

Für die Berechnung der Konstanten der zweiten Dissoziationsstufe sind außer diesen Faktoren noch die Faktoren für die Beeinflussung des a durch das ionisierte b' , beziehungsweise der damit identische für die Beeinflussung von a' durch b , ferner für die Kombinationen bc' (identisch mit $b'c$) und ac' (identisch mit $a'c$) erforderlich. Diese sollen mit α' , β' , γ' bezeichnet werden. Im übrigen gelten ja auch für die zweite Dissoziationsstufe dieselben Faktoren wie für die erste, wenn das Faktorengesetz überhaupt gilt.³ Daß die Gültigkeit des Faktorengesetzes für die zweite Dissoziationsstufe sehr zweifelhaft ist, soll aber ausdrücklich betont werden.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß die Annahme, das Faktorengesetz gelte auch für die zweite Dissoziationsstufe, zu der Folgerung führt, daß beim Übergang von Säuren mit verschieden gebundenen Carboxylen zu solchen mit gleichwertigen Carboxylen ein Sprung stattfindet. Für den einfachsten Fall der zweibasischen Säuren ergibt sich das in folgender Weise. Man hat bei einer unsymmetrischen Säure die beiden Dissoziationen zweiter Stufe $Xab' \rightleftharpoons Xa'b'$ und $Xa'b \rightleftharpoons Xa'b'$, denen die Konstanten $s' = A\alpha'$ und $s'' = B\alpha'$ entsprechen. Daraus folgt als Gesamtkonstante der zweiten Stufe $s = s's''/(s' + s'') = AB\alpha'/(A+B)$. Wird die

¹ Das würde nicht gelten, wenn die Gruppen a und b verschieden wären, z. B. eine Carboxyl- und eine Sulfogruppe.

² Wegscheider, Mon. f. Ch., 16, 155 (1895); 23, 290, 346 (1902).

³ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 656 (1902).

Säure symmetrisch, so wird $A = B$. Die Formel für unsymmetrische Säuren führt daher beim Übergang zu den symmetrischen auf $s = A\alpha/2$. Wendet man dagegen die Faktorenregel direkt auf die Dissoziation $Xaa' \rightleftharpoons Xa_2'$ an, so folgt $s = A\alpha'$, also doppelt so groß. Ähnlich steht es, wie man sich leicht überzeugt (z. B. durch den Vergleich der nachfolgenden Formeln 20 und 29), auch bei der zweiten Dissoziationsstufe dreibasischer Säuren. Dieser scheinbare Widerspruch beweist nichts gegen die Anwendbarkeit der Faktorenregel auf die zweite Dissoziationsstufe, da ja kein stetiger Übergang von den unsymmetrischen zu den symmetrischen Säuren existiert. Aber diese Ausdehnung der Faktorenregel würde widerlegt sein, wenn experimentell gezeigt werden könnte, daß der aus der Faktorenregel folgende Sprung beim Übergang von ungleichwertigen zu gleichwertigen Carboxylen nicht auftritt.

Freie Säure. Man hat

$$k' = A\alpha\gamma, \quad k'' = B\alpha\beta, \quad k''' = C\beta\gamma, \quad k = k' + k'' + k''', \quad 18)$$

$$s_1 = B\alpha'\beta, \quad s_2 = C\gamma'\beta, \quad s_3 = C\gamma\beta', \quad s_4 = A\alpha'\gamma, \quad 19)$$

$$s_5 = A\alpha\gamma', \quad s_6 = B\alpha\beta'$$

und wegen 9)

$$s = \frac{\alpha\beta\gamma(AB\alpha' + AC\gamma' + BC\beta')}{A\alpha\gamma + B\alpha\beta + C\beta\gamma}. \quad 20)$$

Der Nenner dieses Ausdruckes ist mit k identisch. Das Mengenverhältnis der isomeren zweiwertigen Ionen wird dann

$$g_2' : g_2'' : g_2''' = AB\alpha' : AC\gamma' : BC\beta'. \quad 20a)$$

Monoestersäuren. Ihre Dissoziationskonstanten sollen durch die Indices a, b, c unterschieden werden, je nachdem an a, b, c Veresterung eingetreten ist. Für die erste Stufe hat man

$$k_a = B\alpha\beta + C\beta\gamma = k'' + k''', \quad k_b = A\alpha\gamma + C\beta\gamma = k' + k''', \quad 21)$$

$$k_c = A\alpha\gamma + B\alpha\beta = k' + k''.$$

Daraus folgt

$$k_a + k_b + k_c = 2k. \quad 21a)$$

In Worten: Bei Gültigkeit des Faktorengesetzes ist die *Summe der Dissoziationskonstanten der ersten Stufe der drei Monoestersäuren ungefähr gleich der doppelten Dissoziationskonstante erster Stufe der freien Säure.*

Was die Konstanten der zweiten Stufe betrifft, so sind die Konstanten der zwei möglichen Dissoziationen bei der Estersäure mit verestertem a identisch mit s_3 und s_6 , bei verestertem b identisch mit s_2 und s_5 , bei verestertem c identisch mit s_1 und s_4 . Da die Monoestersäuren zweibasische Säuren sind, gilt für ihre Gesamtdissoziationskonstanten der zweiten Stufe die Gleichung¹ $s = s's''/(s'+s'')$. Daher erhält man als Gesamtdissoziationskonstanten der zweiten Stufe

$$\begin{aligned} s_a &= BC\alpha\beta'\gamma/(B\alpha+C\gamma), \\ s_b &= AC\alpha\beta'\gamma/(A\alpha+C\beta), \\ s_c &= AB\alpha'\beta\gamma/(A\gamma+B\beta). \end{aligned} \quad 22)$$

Diestersäuren. Diese sind einbasische Säuren, deren Konstanten bei den hier gemachten Voraussetzungen identisch sein sollen mit den drei Dissoziationskonstanten der ersten Stufe der freien Säure. Es soll sein

$$k_{ab} = k''', k_{ac} = k'', k_{bc} = k'. \quad 23)$$

Die Indices der k geben wieder die in der Estersäure veresterten Gruppen an.

Daraus folgt: Bei Gültigkeit des Faktorengesetzes ist die *Summe der Dissoziationskonstanten erster Stufe der drei isomeren Diestersäuren ungefähr gleich der Dissoziationskonstante erster Stufe der freien Säure.*

Andere Beziehungen zwischen Dissoziationskonstanten.

Die Berechnung der Dissoziationskonstanten der zweiten Stufe mit Hilfe von Faktoren² wird im allgemeinen noch weniger genau auszuführen sein als die der ersten Stufe, da der Faktor für COO' als Substituent ziemlich stark zu schwanken scheint. Daher haben auch Beziehungen Interesse, die zwar auch die Gültigkeit eines Faktorengesetzes voraussetzen, welche aber

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 618 (1902).

² Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 650 (1902).

experimentell bestimmbare Dissoziationskonstanten unter möglichst geringer Benutzung von Faktoren für Substituenten und insbesondere unter Eliminierung der Faktoren α' , β' , γ' miteinander verknüpfen. Denn sie können zutreffen, sobald bei den in den Formeln vorkommenden Stoffen eine Faktorenregel für die Dissoziationskonstanten gilt, wenn auch etwa die Faktoren von den bei anderen Stoffen geltenden abweichen. Solche Beziehungen sind die beiden schon erwähnten Summenregeln für die Dissoziationskonstanten erster Stufe der Mono- und der Diestersäuren. Eine Beziehung zwischen den Konstanten der zweiten Stufe der Säure und der Monoestersäuren erhält man in folgender Weise. Man hat

$$1/s_c = 1/s_1 + 1/s_4 = (1 + k''/k')/s_1$$

(wegen Gleichung 7), daher $s_1 = s_c(1 + k''/k')$, und ähnliche Ausdrücke für s_3 und s_5 . Führt man diese Gleichungen in 9) ein, so erhält man

$$s = \frac{(k' + k'')s_c + (k'' + k''')s_a + (k' + k''')s_b}{k' + k'' + k'''} = \frac{k_c s_c + k_a s_a + k_b s_b}{k} \quad 24)$$

Die zweite Form geht aus der ersten mit Hilfe der Gleichung 21 und 18 hervor. Mit Benutzung der eben erwähnten Werte für s_1 usw. erhält man ferner aus 6)

$$g_2' : g_2'' : g_2''' = s_c(k' + k'') : s_b(k' + k''') : s_a(k'' + k''') = s_c k_c : s_b k_b : s_a k_a \quad 25)$$

Diese Formel gestattet die Mengenverhältnisse der isomeren zweiwertigen Ionen der Säure aus den Dissoziationskonstanten der Monoestersäuren zu berechnen. In die erste Form dieser Formel kann man statt der k' usw. auch die Dissoziationskonstanten der Diestersäuren einführen (Gleichung 23). Wenn man die gleiche Substitution macht, so stellen die Gleichungen 21 Beziehungen zwischen den Dissoziationskonstanten erster Stufe der Mono- und Diestersäuren dar. Beim Auflösen nach den Konstanten der Diestersäuren erhält man

$$k_{bc} = (k_b + k_c - k_a)/2, \quad k_{ac} = (k_a + k_c - k_b)/2, \quad k_{ab} = (k_a + k_b - k_c)/2. \quad \dots 26)$$

Formeln für den Fall zweier gleichwertiger saurer Gruppen. Sind die Gruppen b und c gleichwertig, so ist $\alpha = \gamma$, $\alpha' = \gamma'$, $B = C$. Statt der Gleichungen 18 bis 21 erhält man

$$k' = A\alpha^2, k''' = 2B\alpha\beta, k = k' + k''', \quad (27)$$

$$s_1 = 2B\alpha'\beta, s_3 = B\alpha\beta', s_5 = A\alpha\alpha', \quad (28)$$

$$s = \frac{2\alpha\beta B(A\alpha' + B\beta')}{A\alpha + 2B\beta}, \quad (29)$$

$$k_a = 2B\alpha\beta = k''', k_b = A\alpha^2 + B\alpha\beta = k' + k'''/2. \quad (30)$$

Daraus folgt $2k = k_a + 2k_b$. Es bleibt also auch hier die Regel bestehen, daß die doppelte Dissoziationskonstante der Säure gleich ist der Summe der Konstanten der drei Monoestersäuren. Nur sind in diesem Fall zwei Monoestersäuren identisch.

Die Monoestersäure mit verestertem a hat nur eine Konstante der zweiten Stufe, welche gleich ist s_3 . Der Monoestersäure mit verestertem b entsprechen zwei Konstanten der zweiten Stufe, welche die Werte s_5 und $s_1/2$ haben. Daher ist 22) zu ersetzen durch

$$s_a = B\alpha\beta', s_b = AB\alpha\beta\alpha'/(A\alpha + B\beta). \quad (31)$$

Statt 23) kommt

$$k_{ab} = k'''/2, k_{bb} = k'. \quad (32)$$

Es ist also die Dissoziationskonstante der Säure wieder gleich der Summe der Konstanten der drei Diestersäuren, indem die Estersäure mit verestertem a und b doppelt einzusetzen ist. Statt 24) bis 26) erhält man

$$s = \frac{k'''s_a + (2k' + k''')s_b}{k' + k'''} = \frac{k_as_a + 2k_bs_b}{k}, \quad (33)$$

$$g'_2 : g''_2 = (2k' + k''')s_b : k'''s_a = 2k_bs_b : k_as_a, \quad (34)$$

$$2k_{ab} = k_a, 2k_{bb} = 2k_b - k_a. \quad (35)$$

Prüfung der Formeln. Es werden die Beobachtungen an der Trimellithsäure und ihren Methylestersäuren verwendet.¹ Die Trimellithsäure gehört nicht zu den Säuren, bei denen größere Abweichungen von der Faktorenregel vorherzusehen waren.² Es zeigte sich aber, daß die bisher angenommenen Faktoren nur zum Teil befriedigende Werte geben. Für den Einfluß der COOH- und der COOCH₃-Gruppe wurden die von mir für die COOH-Gruppe abgeleiteten Faktoren,³ für den Einfluß der COO'-Gruppe ebenfalls die von mir geschätzten Faktoren⁴ benützt. Versteht man unter *a, b, c* die Carboxyle in den Stellungen 1, 2, 4, so ist

$$\alpha = 10.2, \quad \beta = 2.39, \quad \gamma = 2.62,$$

$$\alpha' = 0.06, \quad \beta' = 0.33, \quad \gamma' = 0.63,$$

ferner

$$A = B = C = 6 \times 10^{-5}.$$

Außer den nach den hier gegebenen Formeln berechneten Konstanten sind auch jene angeführt, die man erhält, wenn man die Faktoren der COOCH₃-Gruppe nicht denen der COOH-Gruppe gleich setzt, sondern ihre experimentell ermittelten Werte einsetzt, also für COOCH₃ in *o*-Stellung 11, in *p*-Stellung 2.8,⁵ in *m*-Stellung 2.13.⁶ Die so berechneten Konstanten sind mit *k*, beziehungsweise *s* »aus den Faktoren« bezeichnet.⁷ Die Unterschiede dieser berechneten Werte gegenüber den anderen sind naturgemäß nicht bedeutend. Die gefundenen und berechneten Werte sind folgende:

¹ Die Beobachtungen werden in einer ungefähr gleichzeitig erscheinenden Abhandlung »Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren« mitgeteilt.

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

³ A. a. O., p. 303.

⁴ A. a. O., p. 652.

⁵ Wegscheider, a. a. O., p. 290.

⁶ Nach der Messung der *i*-Phtalmethylestersäure; siehe die ungefähr gleichzeitig erscheinende Mitteilung »Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren«.

⁷ Bei der Berechnung von *s* sind mit Hilfe der Faktoren zuerst die *s* der einzelnen verschiedenen Dissoziationen und dann bei Trimellithsäure nach 9), bei den Monoestersäuren nach der Formel für zweibasische Säuren die Gesamtkonstanten der zweiten Stufe zu bilden.

	Säure	1-	2-	4-	1, 2-	1, 4-	2, 4-
		Estersäure			Diestersäure		
$10^4 k$ gef.	32	18	26	29	3·4	<14 ?	≪28 ?
$10^4 k$ aus den Faktoren .	34	20	21	30	3·6	14	18
$10^4 k$ nach 18), 21), 23).	34	18	20	31	3·7	15	16
$10^4 k$ aus 26).....	—	—	—	—	7·5	10·5	18·5
$10^6 s$ gef.	110	78	99	11?	—	—	—
$10^6 s$ aus den Faktoren .	68	44	67	4·5	—	—	—
$10^6 s$ nach 20) und 22) .	68	41	73	4·4	—	—	—

$10^6 s$ der Trimellithsäure berechnet sich aus 24) unter Benutzung der k' , die sich aus den Faktoren ergeben, zu 108, dagegen unter Benutzung der experimentell gefundenen Dissoziationskonstanten der Monoestersäuren und der freien Säure zu $134 \cdot 10^4 k$ der Trimellithsäure berechnet sich aus den ersten Konstanten der Monoestersäuren (Gleichung 21) zu $36 \cdot 5$.

Für die Lösungen der Trimellithsäure folgt das Mengenverhältnis der einwertigen Ionen mit elektrischer Ladung in 1, 2 und 4 aus 3) unter Benutzung der aus den Faktoren abgeleiteten Werte der k' zu 47, 42, 11%, unter der nach 23) zulässigen Benutzung der nach 26) berechneten Dissoziationskonstanten der Diestersäuren zu 51, 29, 20%. Das Verhältnis der zweiwertigen Ionen, die das nichtdissoziierte Carboxyl in 1, 2, 4 enthalten, folgt aus 6) unter Benutzung der k' und s_1 aus den Faktoren zu 32, 62, 6%, nach 25) unter Benutzung der k' aus den Faktoren zu 38, 53, 9% nach 25) unter ausschließlicher Benutzung der experimentell gefundenen Konstanten zu 33, 60, 7%.

Beim Vergleich der Rechnungen mit den Beobachtungen scheiden die Konstanten der 1, 4- und 2, 4-Diestersäure aus, weil sie nicht genau bestimmt sind. Die diesbezüglich gemachten Beobachtungen stehen immerhin nicht im Widerspruch mit den berechneten Werten. Im übrigen zeigt sich, daß die Faktorenregel bei den Trimellithsäureestern nicht durchwegs zutrifft. Die experimentell bestimmten Konstanten

der ersten Stufe stimmen mit den berechneten meist recht gut überein. Aber die 2-Monoestersäure macht eine Ausnahme; die gefundene Konstante ist um mehr als ein Viertel größer als die berechnete. Diese Abweichung würde für sich allein kaum als eine entschiedene Abweichung von der Faktorenregel betrachtet werden können, da diese ja nur eine Näherungsregel ist. Aber diese Abweichung bewirkt, daß das gegenseitige Verhältnis der Monoestersäuren sich wesentlich ändert. Während nach der Rechnung zu erwarten wäre, daß die 1- und die 2-Estersäure ungefähr gleiche Konstanten haben und die 4-Estersäure eine wesentlich größere, ist in der Tat die Konstante der 2-Estersäure nicht viel kleiner als die der 4-Estersäure. Das Carboxyl in 1, welches in der 2-Estersäure frei ist, ist also entgegen der Erwartung wesentlich stärker sauer als das in 2. Der aus der Leitfähigkeit zu erschießende beträchtliche Unterschied zwischen den Carboxylen 1 und 2 scheint sich auch bei der Verseifung der Trimellithsäureester zu zeigen,¹ bei der wesentlich mehr 2- als 1-Estersäure entsteht. Da die beiden Stellungen hinsichtlich der sterischen Hinderungen ziemlich gleichwertig sind, tritt die Verseifung überwiegend am stärker sauren Carboxyl ein. Der Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung bei der 2-Estersäure bewirkt auch, daß das Mengenverhältnis der isomeren einwertigen Ionen der Trimellithsäure sehr verschieden ausfällt, je nachdem man der Rechnung die Faktoren oder die Dissoziationskonstanten der Monoestersäuren zugrundelegt.

Viel schlechter ist die Übereinstimmung zwischen den mit den Faktoren gerechneten und den gefundenen Dissoziationskonstanten der zweiten Stufe. Die berechneten Werte zeigen zwar die richtige Reihenfolge, sind aber wesentlich zu klein. Diese Abweichung geht vielleicht darauf zurück, daß die Faktoren für COO' sich nur auf ein sehr kleines Beobachtungsmaterial stützen.

Da die Erfüllung der Faktorenregel unter Anwendung der bisher benutzten Zahlenwerte mangelhaft ist, ist auch die

¹ Wegscheider und Auspitzer, Mon. f. Ch., 31, 1296 (1910).

Gültigkeit der hier abgeleiteten Beziehungen zwischen den Dissoziationskonstanten der Säure und der Estersäuren zweifelhaft. Sie könnten immerhin zutreffen, wenn die Dissoziationskonstanten zwar nicht durch die bisher angewendeten, wohl aber durch andere, bei den in Betracht kommenden Verbindungen konstante Faktoren dargestellt werden können. Aber dies scheint nicht der Fall zu sein, da die Prüfung der Formeln nur zum Teil ein befriedigendes Ergebnis liefert. Man kann zwar die erste Dissoziationskonstante der Trimellithsäure ziemlich gut aus denen der Monoestersäuren berechnen. Dagegen fällt die Konstante der 1, 2-Diestersäure nach 26) zu hoch aus; auch die nach 24) berechnete Konstante der zweiten Stufe der Trimellithsäure ist merklich zu hoch. Die Formeln, welche die Gültigkeit des Faktorengesetzes auch für die zweite Stufe voraussetzen, stimmen nicht wesentlich schlechter als jene, welche diese Voraussetzung nicht enthalten.

Das Mengenverhältnis der zweiwertigen Ionen der Trimellithsäure ergibt sich bei den verschiedenen Berechnungsarten nicht allzu abweichend; das Ion mit den Ladungen in 1 und 4 überwiegt, das mit den Ladungen in 1 und 2 ist nur in geringer Menge da. Für das Mengenverhältnis der einwertigen Ionen wird wohl der aus den gefundenen Konstanten der Monoestersäuren folgende Wert zu bevorzugen sein.

Im ganzen wird man wohl sagen dürfen, daß die hier gegebenen Formeln bei jenen dreibasischen Säuren, bei denen eine ungefähre Gültigkeit der Faktorenregel zu erwarten ist, immerhin zu rohen, orientierenden Schätzungen verwendet werden können.

Zusammenfassung.

Für dreibasische Säuren werden Formeln für die Beziehungen zwischen den Gesamtdissoziationskonstanten der ersten und zweiten Stufe und den Konstanten der wirklich auftretenden Dissoziationen, ferner für das (von der Ver-

dünnung unabhängige) Mengenverhältnis der isomeren Ionen abgeleitet. In diese Formeln werden die aus der Ostwaldschen Faktorenregel folgenden Beziehungen eingeführt und dadurch Beziehungen zwischen den Dissoziationskonstanten der freien Säure und der Estersäuren gewonnen. Endlich wird an der Hand der Formeln das Verhalten der Trimellithsäure und ihrer Methylestersäuren besprochen.
