

Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen

III. Mitteilung

Aliphatische Dicarbon- und aromatische Säuren

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Mara Eckmann, Viktor Meyer und Matthias Muchitsch

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1926)

Die vorausgegangenen Mitteilungen¹ behandeln Systeme einiger aliphatischer Monocarbonsäuren und der Bernsteinsäure mit Ammoniak, mehreren Alkyl- und Arylaminen und Harnstoff in absolut alkoholischer Lösung. Aus dem Auftreten unsteter Richtungsänderungen oder eines Maximums in der Leitfähigkeitskurve der verschiedenen Säure-Amin-Lösungen wurde auf die Existenz von Verbindungen geschlossen, die die Komponenten in dem durch die ausgezeichneten Punkte gegebenen Mengenverhältnis enthalten. Wiederholt konnte auf die thermoanalytischen Untersuchungen von R. Kremann, G. Weber und K. Zechner² Bezug genommen werden. Dort aufgedeckte Verbindungen wurden häufig auch in alkoholischer Lösung nachgewiesen, in anderen Fällen konnte auf gewisse Gesetzmäßigkeiten zwischen den Verbindungsverhältnissen der Stoffe in der Schmelze und in der Lösung hingewiesen werden.

Das bis jetzt gewonnene Material läßt die Abhängigkeit der Verbindungsbildung vor allem von der Stärke der angewandten Amine erkennen. In erster Linie ist hierfür ihre Dissoziations-tendenz (bei mehrwertigen nach der ersten Stufe) maßgebend und bei den untersuchten Basen weniger von der Zahl der Aminogruppen im Molekül abhängig. Mehrbasische Säuren bilden nur dann die ihnen zustehenden Verbindungen, wenn das mit ihnen in alkoholischer Lösung zusammengebrachte Amin einigermaßen stärkeren Charakter besitzt, wie dies bei allen aliphatischen Aminen der Fall ist. Die aromatischen sind durch die Einführung des Phenylrestes geschwächt und reagieren im allgemeinen nicht mehr mit der zweiten Carboxylgruppe der Dicarbonsäuren. Auch die Aminogruppen derselben mehrwertigen Base verlieren bei der Kombination mit verschiedenen einbasischen Säuren mit der Abnahme

¹ Monatshefte f. Chemie, 47, p. 119, 1926 und 48 (1927).

² » » » 46, p. 193, 1925.

der Säurestärke ihre Neigung, mehr als ein Säuremolekül zu binden, wie der Vergleich der Systeme Ameisensäure—Äthylendiamin und Buttersäure—Äthylendiamin ergibt. Ob aber außer den Dissoziationskonstanten der Komponenten auch deren Konstitution auf das Verbindungsverhältnis von wesentlichem Einfluß ist, war bis jetzt noch nicht klar zu erkennen. Aus diesem Grunde sollen im folgenden besonders Säuren zur Anwendung kommen, die (in wässriger Lösung) im gleichen Maße dissoziieren, sich aber bedeutend in ihrem Aufbau unterscheiden. Von diesem Gesichtspunkt aus sind mit der Bernsteinsäure nach der ersten Stufe die Benzoesäure, mit der Malonsäure nach den entsprechenden Stufen die Phthalsäure vergleichbar, da ihre Dissoziationskonstanten von derselben Größenordnung sind.

Die vorliegende Arbeit dehnt also die in Angriff genommenen Untersuchungen auf Systeme mit Oxal- und Malonsäure, Benzoe-, Salizyl- und Phthalsäure mit denselben aliphatischen und aromatischen Aminen in absolutem Äthylalkohol aus.

Es zeigte sich, daß die erhaltenen Leitfähigkeitskurven sich in ganz bestimmte Typen unterteilen lassen. Um später Raum zu sparen und bei der Besprechung der einzelnen Systeme, statt stets aufs neue ähnliche Kurvenbilder wiederzugeben, auf die Typen hinweisen zu können, seien diese hier angeführt.

Typus I (Fig. 1) ist bei sonst stetem Verlauf der Leitfähigkeitskurven durch das Auftreten eines einfachen Maximums gekennzeichnet, in welchem sich die beiden Kurvenäste entweder schneiden oder kontinuierlich ineinander übergehen. Der erste Fall (Ia) tritt ein, wenn die entstandene Verbindung keiner oder nur einer geringen Solvolyse unterworfen ist; es nähert sich alsdann der Verlauf der Kurven der Geraden. Der stete Übergang der beiden Kurvenäste ineinander wird durch Solvolyse verursacht, die unter Umständen zu einer in den untersuchten Systemen meist geringfügigen Verschiebung der Lage des Maximums führen kann. Die Lage des Maximums gibt das Verbindungsverhältnis der beiden Komponenten miteinander an.

Zu diesem Typus sollen nur Kurven von Systemen gezählt werden, deren Komponenten in Lösung verschwindend geringe Leitfähigkeiten gegenüber jener der gebildeten Verbindung aufweisen und mithin außer Betracht gelassen werden können. Kommt ihren Lösungen aber selbst schon eine nennenswerte Leitfähigkeit zu, so ist diese bei der Beurteilung des Verbindungsverhältnisses in Rechnung zu setzen, und zwar ganz besonders dann, wenn die angewandte Säure und das Amin in Lösung verschieden stark leiten. Unter diesen Umständen zeigt die Lage des auftretenden Maximums oftmals nicht mehr das Verhältnis an, in welchem die Komponenten zusammentreten. Dies erscheint dagegen (angenähert) durch die Lage des maximalen Wertes von $\Delta = \alpha - (\alpha_S + \alpha_B - \alpha_A)$ gegeben, wenn

κ die gemessene Leitfähigkeit des Systems Säure + Amin,
 κ_S » » » » der Säure,
 κ_B » » » » Base stets ohne Abzug von
 κ_A der gemessenen Leitfähigkeit des Alkohols bedeutet.

Diesem Typus II (Fig. 2) gehören Systeme von Säuren und Aminen mit sehr schwach ausgeprägtem Charakter der einen Komponente an. Starke Solvolyse führt zu einer vollkommenen Ab-
 rundung der ein Maximum aufweisenden κ -Kurve (IIa). Die Ver-
 flachung der Kurve kann zum Verschwinden des Maximums führen,
 so daß nur die regelmäßige Änderung von Δ , das in einem be-
 stimmten Gebiet einen Höchstwert erreicht, einen Schluß auf Ver-
 bindungsbildung zuläßt (IIb).

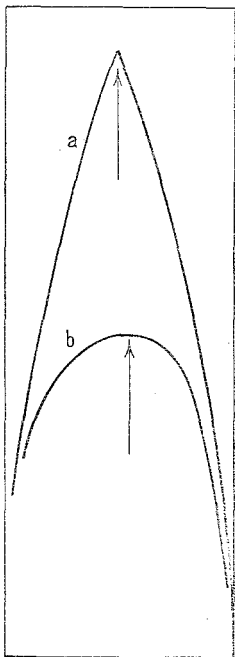


Fig. 1.

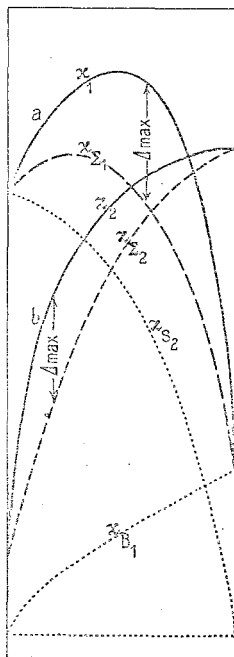


Fig. 2.1

Typus III (Fig. 3) kennzeichnet das Auftreten von zwei Ver-
 bindungen salzartigen Charakters, deren Existenz durch ein Maximum
 und den unsteten Verlauf des einen Kurvenastes angezeigt wird.
 Die Unstetigkeit äußert sich gewöhnlich in einem scharfen Knick
 desjenigen Kurvenastes nach unten, der die Leitfähigkeit eines
 Systems zweier Stoffe darstellt, von denen der eine durch das Amin
 oder die Säure, worin der Ast endet, der andere durch eine salz-
 artige Verbindung der beiden, die in ihrer Zusammensetzung durch
 die Lage des Maximums bestimmt wird, gegeben erscheint. Bei
 minder ausgeprägtem Charakter der Komponenten kann diese

¹ $\kappa_2 = \kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$.

Unstetigkeit mehr und mehr zum Verschwinden kommen (III*b*), womit Typus III in Typus I übergeht.

Typus IV (Fig. 4) läßt gleichfalls auf die Anwesenheit von zwei Verbindungen schließen. Er tritt meist bei Systemen mit Komponenten schwach ausgeprägten Charakters und größerem Molekularvolumen auf. Die Existenz der angezeigten Verbindungen ist im allgemeinen nicht wie bei den vorausgegangenen Typen durch die Wertigkeit der Säuren und Amine bestimmt, so daß in Anbetracht dieser Umstände auf die Bildung von Molekular- oder Additionsverbindungen geschlossen wurde. Diese sind in ihrer Zusammen-

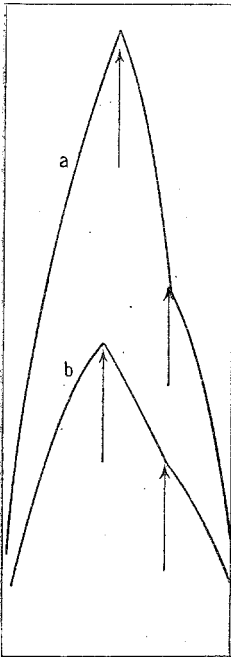


Fig. 3.

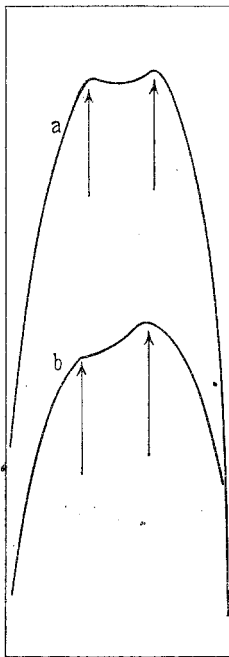


Fig. 4.

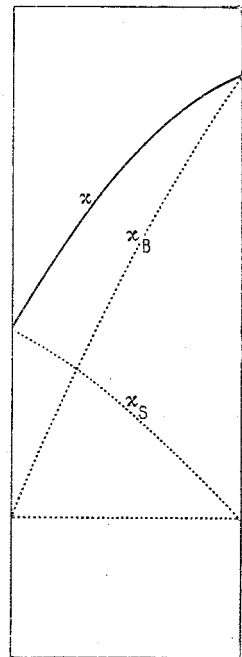


Fig. 5.

setzung durch Unstetigkeiten der Kurve gegeben, die häufig zur Bildung zweier flacher Maxima führen (IV*a* und IV*b*).

Typus V (Fig. 5) ist den Systemen eigen, deren Komponenten in alkoholischer Lösung in keine konduktometrisch nachweisbare Verbindungsbildung eingehen. Die κ -Werte sind rein additiv aus den $(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ -Werten zu errechnen, Δ wird sehr nahe gleich Null.

Im folgenden bedeuten wieder die angegebenen Prozentzahlen Molprozente; in den angeführten Verbindungsverhältnissen bezieht sich der Zähler stets auf die Molzahl der sauren, der Nenner auf jene der basischen Komponente. Die Leitfähigkeiten sind in reziproken Ohm angegeben.

Die Eigenleitfähigkeit des Alkohols beträgt durchgehends 1.8 bis $2.4 \cdot 10^{-7}$ Ohm $^{-1}$. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 25° ausgeführt. Die Lösungen wurden durch direkte Einwägen

der reinen Substanzen hergestellt und womöglich zur Kontrolle des Reinheitsgrades der verwendeten Chemikalien durch Titration nachgeprüft. Die ammoniakalischen Lösungen wurden durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas (aus NH_4Cl und CaO), das in Trockentürmen und in mit Kältemischungen gekühlten Kondensationsrohren entsprechend gereinigt wurde, hergestellt.

Systeme mit Oxalsäure.

Obwohl Oxalsäure eine relativ starke Säure vorstellt, weisen die alkoholischen Lösungen ihrer Salze bedeutend höhere Leitfähig-

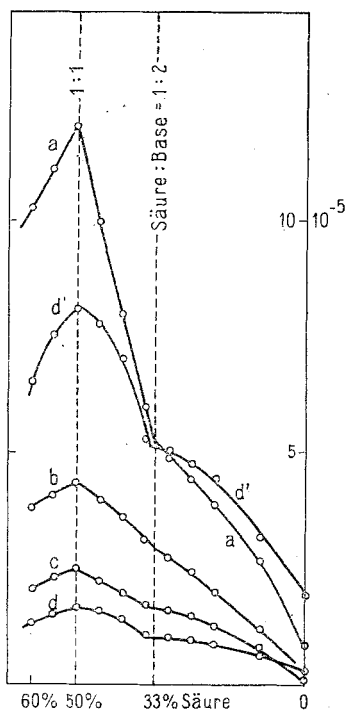


Fig. 6. Oxalsäure.

a mit Diäthylamin 0·0095 m., *b* mit Trimethylamin 0·0022 m.,
c mit Benzylamin 0·0099 m., *d* mit Ammoniak 0·00095 m.,
d' = *d* in fünffacher Überhöhung.

keiten als die Lösung der Säure selbst auf, so daß die Messungen nach dem oben angeführten Prinzip ausgeführt werden konnten. Wie bei der Ameisensäure wurde einer etwaigen Veresterung durch Ausführung von Einzel- an Stelle von Serienversuchen entgegen gewirkt. Als starke Säure sind ihre Salze mit stärkeren Basen in Alkohol sehr wenig löslich, so daß die Versuche mit Ammoniak und den Alkylaminen in weitgehender Verdünnung ausgeführt und von anderen überhaupt Abstand genommen werden mußten. So traten beim Vermischen von 0·00015 molaren Lösungen der Säure

Tabelle 1.
Oxalsäure mit Aminen. Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent Säure													Typ.	Verbindungen			
		100	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25			20	10	0
		Ammoniak.....	$9 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$	7·12	9·85	11·72	13·13	15·08	16·20	15·75	14·08	10·68	10·00	9·62			9·02	6·15	2·04
Diäthylamin.....	0·0095	6·25	8·60	9·55	10·39	11·08	12·06	9·95	7·99	6·03	4·94	4·41	3·85	2·64	0·87	III	1:1 1:2		
Trimethylamin....	0·0022	$z \cdot 10^5:0 \cdot 21$	1·33	2·36	3·17	3·54	3·83	4·13	4·36	4·00	3·60	2·79	2·40	1·99	1·15	0·05	I	1:1	
Anilin.....	0·0012	$z \cdot 10^5:1 \cdot 27$	3·16	4·13	4·85	5·14	5·24	5·27	5·23	5·15	5·01	4·95	4·69	4·38	4·01	2·77	0·06	I	1:1
Monomethylanilin..	0·02	$z \cdot 10^5:0 \cdot 50$	2·11	3·35	3·84	4·08	4·18	4·24	4·29	4·23	4·17	4·99	3·78	3·55	3·23	2·01	0·05	I	1:1
Dimethylanilin....	0·02	$z \cdot 10^5:0 \cdot 53$	1·62	2·03	2·34	2·49	2·63	2·69	2·76	2·65	2·54	2·45	2·32	2·19	2·02	1·61	0·05	I	1:1
<i>p</i> -Toluidin.....	0·04	$z \cdot 10^5:0 \cdot 73$	8·88	14·9	18·6	19·8	20·9	21·3	21·5	21·2	20·6	19·7	18·6	17·4	15·1	12·5	0·06	I	1:1
Benzylamin.....	0·0099	$z \cdot 10^5:0 \cdot 14$	0·66	1·37	1·72	1·93	2·10	2·31	2·50	2·20	1·97	1·72	1·60	1·47	1·26	0·75	0·16	III	1:1 1:2
α -Naphthylamin....	0·02	$z \cdot 10^5:0 \cdot 53$	2·97	4·01	4·65	4·80	4·94	5·03	5·07	5·04	4·80	4·63	4·40	4·20	3·75	2·73	0·12	I	1:1
β -.....	0·02	$z \cdot 10^5:0 \cdot 53$	3·98	5·85	6·97	7·36	7·55	7·70	7·80	7·68	7·60	7·48	7·36	6·93	6·50	4·58	0·10	I	1:1
<i>o</i> -Phenylendiamin..	0·0031	$z \cdot 10^5:0 \cdot 25$	1·06	1·61	2·00	2·20	2·30	2·36	2·40	2·38	2·34	2·28	2·13	1·96	1·74	1·09	0·07	I	1:1
<i>m</i> -.....	0·0034	$z \cdot 10^5:0 \cdot 25$	1·36	2·21	2·80	3·06	3·24	3·35	3·40	3·28	3·21	3·02	2·82	2·59	2·19	1·30	0·04	I	1:1
<i>p</i> -.....	0·0008	$z \cdot 10^5:1 \cdot 04$	4·41	7·75	10·45	11·62	12·78	13·27	13·43	12·99	11·96	10·90	9·45	8·19	6·80	3·81	0·43	I	1:1

Tabelle II.
Oxalsäure—Diphenylamin.
Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·1 Mol.					Typus V.
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	α_Σ	Δ
100	13·54	13·54	0·23	13·54	0·00
90	12·28	12·00	0·45	12·22	0·06
80	11·37	10·90	0·65	11·32	0·05
70	10·40	9·72	0·81	10·30	0·10
65	10·25	—	—	—	—
60	9·68	8·85	0·95	9·57	0·11
55	9·28	—	—	—	—
50	8·86	8·01	1·00	8·78	0·08
45	8·00	—	—	—	—
40	7·98	7·12	1·09	7·98	0·00
35	7·60	—	—	—	—
30	6·98	6·02	1·09	6·88	0·10
25	6·40	—	—	—	—
20	5·88	4·92	1·14	5·83	0·05
10	4·48	3·52	1·22	4·51	— 0·03
0	1·29	0·23	1·29	1·29	0·00

$$\alpha_\Sigma = \alpha_S + \alpha_B - \alpha_A$$

Tabelle III.
Oxalsäure—Harnstoff.
Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·05 Mol.					Typus II.
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	α_Σ	Δ Vbdg.
100	8·17	8·17	0·21	8·17	0·00
90	10·67	7·69	0·50	7·98	2·69
80	12·14	7·31	0·59	7·69	4·46
70	13·41	6·95	—	—	—
65	13·72	6·60	0·74	7·13	6·59
60	13·84	6·02	0·77	6·58	7·27
55	13·91	—	—	—	—
50	14·03	5·47	0·81	6·07	7·96
45	13·90	—	0·86	—	—
40	13·82	4·92	0·90	5·61	8·21
35	13·92	4·56	0·91	5·26	8·26
30	12·89	4·19	0·91	4·89	8·00
25	12·10	3·87	0·96	4·62	7·48
20	11·59	3·52	0·99	4·30	6·29
10	6·13	2·58	1·04	3·41	3·72
0	1·22	0·21	1·22	1·22	0·00

1:2

und des Äthylendiamins oder im System Oxalsäure—Ammoniak beim Zusammenbringen der weniger als 0·002 molaren Lösungen alsbald dichte Fällungen auf. *p*-Toluidin-Oxalsäure wurde in übersättigter Lösung (0·04 molar) untersucht; etwa eine halbe Stunde nach den Messungen begann aus den Lösungen zwischen 60 und 40% Säure ein krystalliner Niederschlag auszufallen.

Die Tabelle I zeigt, daß Oxalsäure mit Ammoniak und Alkylaminen äquimolare Verbindungen (1:1) und solche, die dem Normaltyp ihrer Salze entsprechen (1:2), liefert. Maxima und Unstetigkeiten sind scharf ausgeprägt und liegen genau an den errechneten Stellen (Fig. 6). Benzylamin als aliphatisches phenyliertes Amin schließt sich in seinem Verhalten daran an und bildet nach Typus III gleichfalls zwei Verbindungen: 1:1 und 1:2.

Hingegen reiht sich das tertiäre Trimethylamin in seinem Verhalten Säuren gegenüber nicht unter die untersuchten aliphatischen Amine. Die Verbindung 1:2 kommt im Verlauf der Leitfähigkeitskurve nicht nachweisbar zum Ausdruck (Fig. 6). Der entsprechende Kurvenast verläuft fast vollständig stetig, so daß von einer unsteten Richtungsänderung in dem in Betracht kommenden Gebiet nicht die Rede sein kann. Im System Oxalsäure—Trimethylamin läßt sich daher mit Sicherheit nur die äquimolare Verbindung nachweisen.

Die Arylamine geben mit Oxalsäure durchgehends Kurven vom Typus I. Es ist also nur die äquimolare Verbindung in Lösung nachweisbar. Die Maxima sind gleichfalls noch gut ausgeprägt und weisen die von der Solvolyse herrührende Abflachung nur in geringem Maße auf. Sie zeigen hier und da die Neigung, sich etwas ins säurereichere Gebiet zu verschieben.

Diphenylamin (Tabelle II) verbindet sich in alkoholischer Lösung der angegebenen Konzentration nicht mit Oxalsäure (Typus V). $\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ erreicht keine Werte, aus denen auf Verbindungsbildung geschlossen werden kann. Die Differenz Δ ist in allen Fällen geringfügig, d. h. Diphenylaminzusatz ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Dissoziation und mithin auch auf die Leitfähigkeit der alkoholischen Oxalsäurelösung.

Die Leitfähigkeitskurve des Systems Oxalsäure—Harnstoff (Tabelle III) stellt sich nach Typus II dar und durchläuft bei 50% Säure ein Maximum, dessen Lage nicht auf das Verbindungsverhältnis schließen läßt. Dieses ist vielmehr durch die Lage des Höchstwertes von $\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$, d. h. jenes Punktes gegeben, in welchem die Leitfähigkeit des Systems sich additiv am meisten von den Leitfähigkeiten seiner Komponenten unterscheidet. Der Maximalwert von Δ liegt bei etwa 35% Säure, was dem Verbindungsverhältnis von 1:2 sehr nahe kommt. Demnach besteht in alkoholischer Lösung die Verbindung 1-Oxalsäure-2-Harnstoff, und es unterscheidet sich Harnstoff auch hier nicht in seinem Verhalten von dem anderen Säuren gegenüber. Es ist nur eine Aminogruppe

aktiv, beziehungsweise es wirken beide vereint durch ein gemeinsames Affinitätsfeld wie ein einwertiges Amin.

Systeme mit Malonsäure.

Malonsäure ist in Lösung bedeutend weniger dissoziiert¹ als die Oxalsäure, so daß nicht bloß Analogien mit den anderen Dicarbonsäuren, sondern auch einige Abweichungen in ihrem Verhalten zu erwarten sind. Im Einklang mit dem schwächer sauren Charakter sind auch ihre Salze mit Alkylaminen in Alkohol etwas

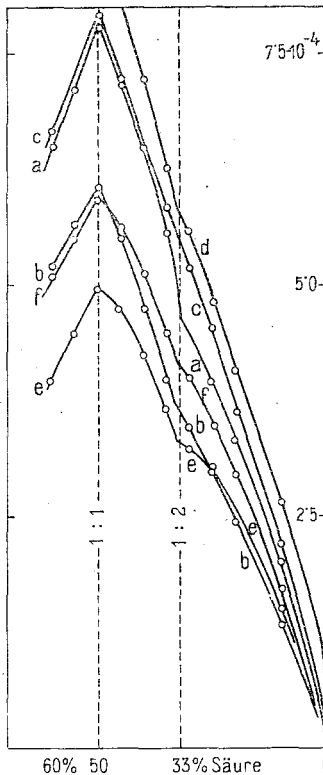


Fig. 7. Malonsäure.

a mit Ammoniak 0·057 m.; *b* mit Diäthylamin 0·04 m.;
c mit Trimethylamin 0·049 m.; *d* mit Benzylamin
 0·056 m., um $0·5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ überhöht.

Phthalsäure.

e mit Ammoniak 0·018 m.; *f* mit Diäthylamin 0·03 m.

löslicher als jene der Oxalsäure, so daß vor allem auch Äthylen-
 diamin mit dieser Säure gemessen werden konnte. Immerhin ist
 die Löslichkeit der salzartigen Verbindungen eine geringe, so daß

¹ Chandler, Journ. Amer. Soc., 30, 694, 1908, $K_2 = 2 \cdot 1 \cdot 10^{-6}$;
 Walden: $K_1 = 1 \cdot 63 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle IV.
Malonsäure mit Aminien. Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent Säure													Typ.	Verbindungen			
		100	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25			20	10	0
Ammoniak	0·057	z. 10 ⁴ :0·06	2·53	3·83	5·29	5·88	6·48	7·08	7·80	7·21	6·50	5·56	4·45	3·98	3·31	2·08	0·09	III	1:1 1:2
Diatylamin	0·040	z. 10 ⁴ :0·05	1·99	3·35	4·56	4·74	5·20	5·66	6·11	5·52	4·72	3·98	3·47	2·98	2·43	1·30	0·10	III	1:1 1:2
Trimethylamin	0·049	z. 10 ⁴ :0·05	2·42	4·14	5·47	5·99	6·66	7·14	7·90	7·22	6·51	5·85	5·19	4·54	3·60	2·21	0·07	I	1:1
Äthylendiamin	0·0037	z. 10 ⁵ :0·14	1·97	3·93	5·37	6·29	6·50	6·86	7·51	7·18	6·95	6·51	5·79	4·50	4·12	2·88	1·45	III	2:1 1:1 1:2
Anilin	0·094	z. 10 ⁴ :0·10	1·23	1·74	2·01	2·08	2·17	2·21	2·24	2·22	2·18	2·10	2·03	1·86	1·70	1·22	0·01	I	1:1
Monomethylamin	0·05	z. 10 ⁵ :0·53	3·01	4·08	4·86	5·12	5·26	5·37	5·39	5·33	5·15	4·91	4·66	4·35	3·95	3·01	0·08	I	1:1
Dimethylamin	0·05	z. 10 ⁵ :0·55	1·72	2·55	2·92	2·98	3·08	3·18	3·19	3·15	3·05	3·06	2·77	2·62	2·49	1·88	0·07	I	1:1
<i>p</i> -Toluidin	0·05	z. 10 ⁴ :0·05	1·06	1·60	1·87	1·94	1·99	2·02	2·03	2·01	1·97	1·92	1·82	1·68	1·54	1·02	0·05	I	1:1
Benzylamin	0·056	z. 10 ⁴ :0·06	2·36	4·20	5·59	6·35	7·10	7·69	8·41	7·54	6·72	5·77	5·11	4·31	3·57	2·19	0·15	III	1:1 1:2
α -Naphthylamin	0·05	z. 10 ⁵ :0·56	3·51	4·69	5·37	5·59	5·68	5·72	5·75	5·72	5·57	5·42	5·20	4·95	4·51	2·99	0·19	I	1:1
β -	0·05	z. 10 ⁵ :0·55	4·39	6·05	6·87	7·18	7·43	7·59	7·69	7·58	7·42	7·19	6·97	6·43	5·76	3·85	0·09	I	1:1
<i>o</i> -Phenylendiamin	0·05	z. 10 ⁵ :0·54	1·18	1·74	2·01	2·18	2·26	2·31	2·33	2·30	2·24	2·16	2·03	1·88	1·71	1·13	0·09	I	1:1
<i>m</i> -	0·05	z. 10 ⁵ :0·55	1·44	2·29	2·76	2·91	3·02	3·09	3·13	3·09	3·00	2·92	2·72	2·44	2·20	1·89	0·38	I	1:1
<i>p</i> -	0·05	z. 10 ⁵ :0·55	1·80	3·09	4·25	4·76	5·06	5·26	5·40	5·29	5·07	4·75	4·33	3·77	3·15	1·79	0·01	I	1:1

Tabelle V.
Malonsäure—Diphenylamin.
Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·1 Mol.					Typus V.
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	α_Σ	Δ
100	11·09	11·09	0·21	11·09	0·00
90	9·34	8·90	0·45	9·34	0·00
80	8·37	7·75	0·75	8·29	0·08
70	7·49	6·81	0·81	7·41	0·08
65	7·15	6·49	—	—	—
60	6·82	6·20	0·95	6·94	—0·12
55	6·51	—	—	—	—
50	6·20	5·56	1·00	6·35	—0·15
45	5·92	—	—	—	—
40	5·79	5·00	1·00	5·79	—0·09
35	5·37	—	—	—	—
30	5·10	4·28	1·04	5·11	—0·01
25	4·52	—	—	—	—
20	4·31	3·41	1·14	4·34	—0·03
10	3·40	2·46	1·25	3·50	—0·10
5	—	2·14	—	—	—
0	1·30	0·21	1·30	1·30	0·00

$$\alpha_\Sigma = \alpha_S + \alpha_B - \alpha_A$$

Tabelle VI.
Malonsäure—Harnstoff.

Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·05 Mol.					Typus II.
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	$\alpha_\Sigma \cdot 10^6$	Δ
100	5·54	5·54	0·21	5·54	0·00
90	7·20	5·39	0·56	5·74	1·46
80	7·75	5·00	0·64	5·43	2·32
70	8·06	4·63	0·79	5·21	2·85
65	8·19	—	—	—	—
60	8·26	4·27	0·80	4·86	3·40
55	8·34	—	—	—	—
50	8·30	4·06	0·83	4·68	3·62
45	8·26	—	—	—	—
40	8·04	3·61	0·90	4·30	3·74
35	7·92	3·48	0·90	4·17	3·71 1:1
30	7·64	3·26	0·91	3·96	3·68
25	7·20	—	—	—	—
20	6·72	2·46	0·99	3·24	3·48
10	4·80	2·14	1·10	3·03	1·77
5	—	1·53	—	—	—
0	1·22	0·21	1·22	1·22	0·00

nur verdünnte alkoholische Lösungen Verwendung finden konnten. So scheidet sich z. B. bei der Vereinigung von 0·008 molaren Lösungen der Säure mit solchen von Äthylendiamin bereits im Mischungsverhältnis 60:40 sofort ein schwerer Niederschlag aus.

Interessant erscheint die Malonsäure auch, da ihr, wie erwähnt, ungefähr die Dissoziationskonstanten der gänzlich anders konstruierten Phthalsäure zukommen.

Malonsäure liefert mit Ammoniak, mit Diäthylamin und mit Benzylamin zwei Reihen von Verbindungen, die normalen 1:2 und die dem äquimolaren Verhältnisse entsprechenden 1:1. Diese werden in allen Fällen in den Leitfähigkeitskurven durch ein scharfes Maximum bei 50% Säure angezeigt, während auf die Existenz der anderen in der Lösung aus einer Unstetigkeit des Kurvenastes bei 35 bis 30% zu schließen ist. Diese Unstetigkeiten sind weniger ausgeprägt als in den Systemen der Oxalsäure, sie treten aber immerhin noch deutlich hervor, so daß sie selbst noch im Falle Malonsäure—Benzylamin, wo die unstete Richtungsänderung am schwächsten zum Ausdruck kommt, die Existenz der Normalverbindung eindeutig beweisen (Fig. 7).

Hingegen verläuft der Kurvenast des Systems Malonsäure—Trimethylamin von 50 bis 0% Säure vollkommen stetig und weist auf keine Verbindungsbildung hin. Demnach besteht die Normalverbindung 1-Malonsäure-2-Trimethylamin nicht in alkoholischer Lösung (Fig. 7). Eine beachtenswerte Tatsache, denn sie besagt, daß außer den Säure-Basen-Eigenschaften der Komponenten noch deren Konstitution bei der Bildung des Verbindungsverhältnisses maßgebend ist. Obwohl dem Trimethylamin eine rund dreimal größere Dissoziationskonstante¹ als dem Benzylamin, das an Stärke das Ammoniak² übertrifft, zukommt, geben Ammoniak und die untersuchten primären und sekundären Alkylamine zwei Verbindungen mit der Malonsäure, während das tertiäre Amin nicht mehr befähigt ist, mit der zweiten Carboxylgruppe der Dicarbonsäure zu reagieren. Die Ursache dieses Verhaltens liegt offenbar in dem verschiedenen Aufbau der Amine und kann vielleicht durch die Annahme erklärt werden, daß das von drei Alkylgruppen umlagerte Stickstoffatom unter Aufnahme eines Wasserstoffes (Erfüllung der Koordinationszahl 4 für das Zentralatom Stickstoff) sich schwerer in das halbneutralisierte Molekül einer Dicarbonsäure einfügt als die »luftiger« gebauten Primär- und Sekundäramine. Die Betätigung der zweiten Carboxylgruppe der Dicarbonsäure mit einem anderen Trialkylmolekül müßte sterisch gehindert werden, während der Vereinigung der kleineren Moleküle des Ammoniaks, der primären und sekundären Amine in der Zweizahl mit der Malonsäure aus räumlichen Gründen kein Hindernis entgegenstehen dürfte.

¹ Bredig, Zeitschr. f. phys. Ch., 13, 191.

² Noyes, Cato, Sosman, Zeitschr. f. phys. Ch., 73, 1, 1910.

Die Leitfähigkeitskurve des Systems Malonsäure—Äthylendiamin (Fig. 8) weist außer dem scharf ausgeprägten Maximum im äquimolaren Punkt noch je eine Unstetigkeit bei zirka 65 und genau bei 25% Säure auf. Es bestehen demnach in alkoholischer Lösung der vorgegebenen Konzentration insgesamt drei Verbindungen: 2-Malonsäure-1-Äthylendiamin, 1-Malonsäure-1-Äthylendiamin und 1-Malonsäure-3-Äthylendiamin. Bei der Bildung der ersten Verbindung reagieren offenbar die beiden Aminogruppen mit je einem Malonsäuremolekül; die äquimolare Verbindung kann durch Ab-sättigung der Affinitätsfelder von Molekül zu Molekül, also von zwei Carboxyl- mit zwei Aminogruppen entstanden gedacht werden, während die dritte (1:3) sich möglicherweise durch Addition von zwei Äthylendiaminmolekülen an die äquimolare Verbindung oder von einem Äthylendiaminmolekül an die Verbindung 1:2, die für eine zweibasische Säure mit einem einfachen Amin dem Normaltypus entsprechen würde, gebildet hat. Der Versuch, diese interessanten Verhältnisse auch in höheren Konzentrationen bei derselben Temperatur zu beobachten, scheidet an der Schwer-löslichkeit der entstehenden Verbindungen.

Die aromatischen Amine vereinigen sich in alkoholischer Lösung nur nach dem Typus I im äquimolaren Verhältnis. Hiervon machen selbst die zweiwertigen Phenylendiamine keine Ausnahme. Das Maximum liegt überall scharf bei 50% Säure und ist meist gut ausgeprägt, wiewohl die Kurvenäste in einigen Fällen bereits stetig ineinander übergehen (Solvolyse).

Auf das Verhalten der drei isomeren Phenylendiamine sei auch deshalb hingewiesen, da sie sich mit Malonsäure wie mit Oxalsäure verbinden, während sie mit der schwächeren Bernsteinsäure in zahlreichere Verbindungen eingehen. Dieses Ergebnis reiht sich in die bisherigen Beobachtungen ein, denn eine Zunahme der Neigung, kompliziertere Verbindungsverhältnisse zu bilden, konnte parallel der steigenden Molekulargröße und der Abnahme des sauren, beziehungsweise basischen Charakters der Komponenten wiederholt hervorgehoben werden.

Mit Diphenylamin vereinigt sich Malonsäure nicht (Typ. V). Die Leitfähigkeit des Systems ist nahezu additiv aus denen der Komponenten zu errechnen. Die Differenz ist durchgehends unbedeutend, d. h. von der Größenordnung der Eigenleitfähigkeit von gutem Alkohol und häufig negativ, so daß die Wirkung eines Zusatzes von Diphenylamin auf Malonsäurelösungen vielleicht in einer geringen Erniedrigung der Leitfähigkeit gesehen werden kann.

Mit Harnstoff vereinigt sich Malonsäure im Verhältnis von 1:2. Der Harnstoff erweist sich somit ihr gegenüber als einsäurig. Malonsäure verhält sich hier wie die Bernsteinsäure und wie die Oxalsäure, die dieselben Verbindungstypen bilden. Die beiden Aminogruppen des untersuchten Säureamides sind stets nur imstande, wie ein einwertiges Amin zu reagieren, d. h. sie entwickeln nur ein gemeinsames Affinitätsfeld.

Systeme mit Benzoesäure.

Der einfachste Vertreter einer aromatischen Monocarbonsäure, die Benzoesäure, ist mit der Dissoziationskonstanten $K = 6 \cdot 10^{-5}$ ¹ in wässriger Lösung ihrer Stärke nach etwa der Bernsteinsäure (Dissoziation nach der ersten Stufe) an die Seite zu stellen. Daraus ergibt sich eine interessante Vergleichsmöglichkeit der Systeme mit den beiden angeführten Säuren, die einen Einblick in die Art der beobachteten Verbindungsbildung zuläßt. Ist diese allein durch den sauren, beziehungsweise basischen Charakter der Komponenten bedungen und ausschließlich dadurch die Beständigkeit der Verbindungen gegeben, so müssen in den Reihen der beiden Systeme die gleichen Verbindungsverhältnisse vorliegen, die nur durch die Anwesenheit einer zweiten Carboxylgruppe in der Bernsteinsäure eine Abweichung voneinander erfahren dürften.

In den untersuchten Systemen Benzoesäure mit Ammoniak und den Alkylaminen läßt sich nur die äquimolare Verbindung 1:1 nachweisen. Ihr gegenüber betätigt sich auch das zweiwertige Äthylendiamin nur wie ein einsäuriges Amin und unterscheidet sich so in seinem Verhalten anderen stärkeren Säuren gegenüber (Fig. 9).

Das Verschwinden der Zweisäurigkeit des Äthylendiamins gegenüber der Benzoesäure entspricht völlig der bei der Kombination des Diamins mit anderen schwächeren Säuren gemachten Beobachtung: Genau wie hier liegen die Verhältnisse in den Systemen Ameisensäure—Äthylendiamin und Buttersäure—Äthylendiamin. Im erstgenannten Beispiel erweist sich das Diamin zweisäurig, im zweiten bindet es nur ein Säuremolekül.

In den Systemen mit den aromatischen Aminen ist gleichfalls nur die äquimolare Verbindung 1:1 nachweisbar. Nur die geringeren Konzentrationen der Naphthylamine scheinen nach Typus IV zwei Verbindungen 2:1 und 1:2 zu enthalten (Fig. 10). Die höheren Konzentrationen weisen aber wieder nur die Verbindung 1:1 auf.

Die Aufnahme der Zustandsdiagramme durch R. Kremann² einerseits und durch A. Baskow³ andererseits führte zum Nachweis von keiner Verbindung zwischen den Naphthylaminen und der Benzoesäure. Hingegen zeigten die Messungen A. Baskow's³ für Schmelzen der Zweistoffsysteme eine maximale Leitfähigkeit bei einem Gehalt von 50% Säure, die jedoch auf Bildung von α -Naphthalid und β - β -Dinaphthylamin zurückgeführt wurde. Daß in den Schmelzen keine Verbindungen der in Lösung beobachteten Art existieren, beweist die Unbeständigkeit der mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode nachgewiesenen salzartigen Verbindungen, was

¹ Landolt-Tabellen.

² Monatshefte für Chemie, 46, 202, 1925.

³ Chem. Centralbl., III, 1923, 1026.

Tabelle VII.
Benzoesäure mit Aminen. a) Nach Versuchen mit M. Muchitsch, b) mit M. Eckmann.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent Säure												Typ.	Verbindungen				
		100	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30			25	20	10	0
a) Ammoniak	0·114	z. 10 ⁴ :0·022	2·74	4·52	5·95	6·50	6·94	7·50	7·77	7·43	7·13	6·77	6·14	5·32	4·66	2·91	0·15	I	1:1
a) Diäthylamin	0·109	z. 10 ⁴ :0·022	2·23	3·50	4·59	5·01	5·46	5·96	6·10	5·96	5·54	5·02	4·58	4·05	3·50	2·29	0·21	I	1:1
a) Trimethylamin	0·112	z. 10 ⁴ :0·021	1·61	2·40	3·06	3·20	3·38	3·50	3·63	3·53	3·41	3·26	3·02	2·81	2·51	1·74	0·11	I	1:1
a) Äthylendiamin	0·047	z. 10 ⁴ :0·010	0·99	1·57	2·07	2·38	2·64	2·84	3·05	2·94	2·80	2·61	2·41	2·16	1·86	1·24	0·35	I	1:1
a) Anilin	0·1	z. 10 ⁶ :0·150	0·89	1·18	1·32	1·34	1·37	1·38	1·38	1·37	1·35	1·30	1·23	1·15	1·06	0·84	0·10	I	1:1
a) <i>p</i> -Toluidin	0·1	z. 10 ⁶ :0·141	1·68	2·36	2·53	2·57	2·60	2·61	2·62	2·60	2·57	2·53	2·49	2·40	2·31	1·61	0·18	I	1:1
a) Monomethylamin	0·1	z. 10 ⁶ :1·293	3·85	5·32	6·23	6·51	6·69	6·76	6·81	6·75	6·66	6·35	6·10	5·76	5·38	3·87	0·79	I	1:1
a) Dimethylamin	0·2	z. 10 ⁶ :2·654	4·88	6·01	6·51	6·65	6·73	6·82	6·90	6·83	6·72	6·52	6·25	5·98	5·71	4·92	1·50	I	1:1
b) Benzylamin	0·1	z. 10 ⁴ :0·022	2·17	3·50	4·36	4·77	5·06	5·30	5·49	5·32	5·10	5·32	4·50	4·03	3·52	2·34	0·20	I	1:1
a) Benzylamin	0·14	z. 10 ⁴ :0·022	2·41	3·94	5·12	5·66	6·04	6·38	6·89	6·38	6·13	5·69	5·12	4·54	3·44	2·43	0·27	I	1:1
a) α -Naphthylamin	0·2	z. 10 ⁵ :0·240	0·80	1·11	1·26	1·32	1·31	1·30	1·28	1·32	1·32	1·33	1·28	1·22	1·15	0·93	0·17	IV	2:1 1:2
a) α - »	0·1	z. 10 ⁶ :1·324	4·52	5·51	6·49	6·82	6·72	6·69	6·53	6·60	6·68	6·68	6·28	5·81	5·32	4·00	1·10	IV	2:1 1:2
a) β - »	0·1	z. 10 ⁶ :1·673	5·45	7·31	8·50	9·10	8·98	8·81	8·71	8·73	8·60	8·51	8·12	7·79	7·28	5·60	1·20	IV	2:1 1:2
a) β - »	0·22	z. 10 ⁵ :0·301	0·01	1·28	1·40	1·46	1·50	1·52	1·53	1·52	1·51	1·46	1·41	1·35	1·27	0·99	0·22	I	1:1
b) <i>o</i> -Phenylendiamin	0·25	z. 10 ⁵ :0·234	0·80	6·64	7·52	7·80	8·04	8·26	8·38	8·28	8·15	7·87	7·50	7·13	6·66	4·88	0·50	I	1:1
a) <i>o</i> - »	0·1	z. 10 ⁵ :0·121	1·04	2·65	2·93	3·03	3·13	3·17	3·25	3·18	3·14	3·02	2·91	2·81	2·59	2·04	0·22	I	1:1
a) <i>m</i> - »	0·1	z. 10 ⁵ :0·132	0·83	3·81	4·32	4·57	4·76	4·85	4·93	4·85	4·80	4·66	4·40	4·20	3·75	2·76	0·15	I	1:1
a) <i>p</i> - »	0·1	z. 10 ⁴ :0·011	0·02	1·42	1·62	1·71	1·78	1·82	1·86	1·82	1·77	1·73	1·66	1·51	1·39	1·01	0·03	I	1:1
b) <i>p</i> - »	0·08	z. 10 ⁴ :0·010	0·87	1·23	1·43	1·54	1·59	1·63	1·64	1·59	1·54	1·44	1·36	1·26	1·09	—	0·03	I	1:1

Tabelle VIII.

Benzoessäure—Diphenylamin.

Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentratoin 0·2 Mol.					Typus V.
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	α_Σ	Δ
100	2·08	2·08	0·19	2·08	0·00
90	1·95	1·83	0·40	2·04	— 0·09
80	1·84	1·59	0·48	1·88	— 0·04
70	1·72	1·40	0·55	1·76	— 0·04
65	1·70	1·31	0·58	1·70	0·00
60	1·65	1·22	0·62	1·65	0·00
55	1·64	1·14	0·66	1·61	+ 0·03
50	1·60	1·06	0·71	1·58	+ 0·02
45	1·56	1·00	0·72	1·53	+ 0·03
40	1·52	0·92	0·75	1·48	+ 0·04
35	1·50	0·84	0·82	1·47	+ 0·03
30	1·48	0·75	0·87	1·43	+ 0·05
25	1·46	0·68	0·92	1·41	+ 0·05
20	1·41	0·60	0·96	1·37	+ 0·04
10	1·36	0·44	1·09	1·26	+ 0·10
0	1·30	0·19	1·30	1·30	0·00

Tabelle IX.

Benzoessäure—Harnstoff.

Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·2 Mol.					Typus II.	
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	$\alpha_\Sigma \cdot 10^6$	Δ	Vbdg.
100	2·08	2·08	0·19	2·08	0·00	
90	2·86	1·76	0·73	2·30	0·56	
80	3·33	1·53	1·10	2·44	0·88	
70	3·70	1·33	1·40	2·54	1·16	
65	3·83	1·24	1·51	2·56	1·27	
60	3·94	1·20	1·63	2·64	1·30	
55	4·00	1·15	1·74	2·70	1·30	
50	4·03	1·07	1·84	2·72	1·31	1:1
45	4·03	1·00	1·95	2·76	1·27	
40	4·00	0·93	2·06	2·80	1·20	
35	3·96	0·90	2·20	2·91	1·05	
30	2·93	0·84	2·33	2·98	0·92	
25	3·90	0·76	2·46	3·00	0·87	
20	3·86	0·70	2·63	3·20	0·66	
10	3·73	0·53	3·01	3·34	0·39	
0	3·56	0·19	3·56	3·56	0·00	

im Einklang mit dem schwach ausgeprägten Charakter der Säure und der Naphthylamine steht.

Die drei isomeren Phenylendiamine verhalten sich bei der Verbindungsbildung mit der Benzoesäure in Lösung gleich und vereinigen sich mit ihr im Verhältnis von einem zu einem Molekül. Die thermoanalytischen Untersuchungen von R. Kremann¹ führten beim *m*- und *p*-Phenylendiamin gleichfalls zum Nachweis der Äquimolarverbindung, das *o*-Isomer erwies sich dort jedoch als zweisäurig. Dieser Rückgang der Wertigkeit der Amine in Lösung konnte wiederholt, so z. B. bei den Systemen mit Harnstoff, beobachtet werden.

Im System Diphenylamin weist der fast geradlinige Verlauf der α -Kurve, deren Werte nur wenig von den $(\alpha_S + \alpha_B - \alpha_A)$ -Werten abweichen, darauf hin, daß keine Verbindungsbildung vorliegt. Dagegen fand A. Baskow² weder auf thermoanalytischem Wege noch bei den Bestimmungen der Leitfähigkeiten der Schmelzen eine Verbindung zwischen Benzoesäure und Diphenylamin vor.

Harnstoff betätigt der Benzoesäure gegenüber sich wieder nur als einsäuriges Amin und bildet mit ihr in Lösung die Verbindung 1:1 (Fig. 10). Das stimmt mit seinem Verhalten gegen andere Carbonsäuren überein.

Da der Benzoesäure etwa die Stärke der Bernsteinsäure zukommt, ergibt sich, wie erwähnt, eine Vergleichsmöglichkeit der Verbindungstypen der beiden Säuren, wobei Verschiedenheiten nicht auf voneinander abweichende Dissoziationskonstanten, die tatsächlich nur wenig differieren, sondern auf andere Unterschiede der Bausteine zurückgeführt werden müssen. Die Übereinstimmung der beiden Verbindungsreihen ist aber nur eine mangelhafte. Sie zeigt sich allein in der Neigung, mit den Naphthylaminen kompliziertere Verbindungsverhältnisse zu bilden, die aber auch in den Zahlenwerten voneinander abweichen. Es ist daher naheliegend, die Verschiedenheit in den beiden Reihen auf eine Abhängigkeit der Verbindungsbildung vom Aufbau der Komponenten zurückzuführen, dabei aber gewisse Unterschiede der ungleichen Anzahl der Carboxylgruppen in den Säuremolekülen zuzuschreiben.

Systeme mit Salizylsäure.

Durch die Einführung der Hydroxylgruppe in den Benzolkern der Benzoesäure wird die Dissoziationstendenz der Säure besonders bei deren Eintritt in die *o*-Stellung bedeutend erhöht. Die Dissoziationskonstante der *o*-Oxybenzoesäure beträgt nach Euler $1 \cdot 06 \cdot 10^{-3}$.³ Sie erweist sich demnach selbst bedeutend stärker als die Ameisensäure. Da aber auch die Phenolgruppe als solche

¹ L. c., p. 768.

² L. c., p. 768.

³ Zeitschr. f. phys. Chemie, 21, 257.

saure Eigenschaften aufweist, so wird man bei der Kombinierung von Salizylsäure mit den verschiedenen Aminen besondere Verhältnisse erwarten dürfen. Phenol vereinigt sich selbst mit den Aminen, so daß dem Normaltypus der Verbindungen von Salizylsäure mit einwertigen Aminen das molare Verhältnis von 1:2 entsprechen sollte. Sterische Hinderung ist hingegen besonders bei der *o*-Oxybenzoesäure zu erwarten, so daß die entstehenden Verbindungen nicht ohne weiteres vorausgesagt werden können.

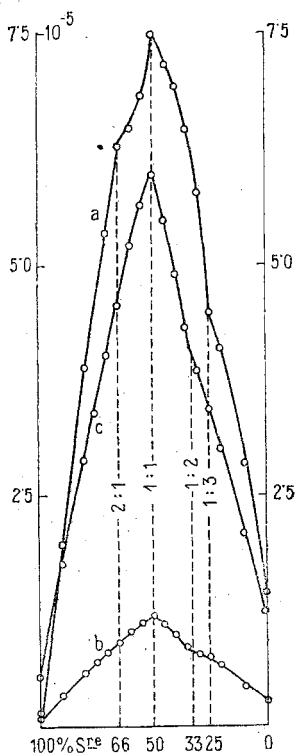


Fig. 8.

a Malonsäure 0·0037 m. Äthylendiamin;
b Phthalsäure 0·0006 m. Äthylendiamin;
c = *b* in fünffacher Überhöhung.

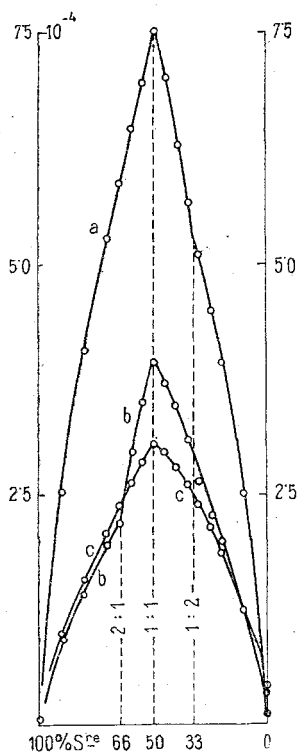


Fig. 9.

a Salizylsäure 0·078 m. Diäthylamin,
b Salizylsäure 0·037 m. Äthylendiamin;
c Benzoesäure 0·047 m. Äthylendiamin.

Die Systeme der Salizylsäure mit den Alkylaminen geben Leitfähigkeitskurven, die sich durch scharf ausgeprägte Maxima auszeichnen. Die Vereinigung der Komponenten findet durchwegs im molaren Verhältnis von 1:1 statt. Eine zweite Verbindung ist nur im Falle Salizylsäure-Äthylendiamin (Fig. 9) mit Sicherheit nachzuweisen; sie entspricht der Zweiwertigkeit des Amins und besteht aus zwei Säure- und einem Diaminmolekül. Die einzige beobachtete Andeutung, daß Salizylsäure in alkoholischer Lösung möglicherweise zweibasisch zu wirken imstande ist, kann vielleicht in einer

Tabelle X.
Salizylsäure mit Aminen. *a)* Nach Versuchen mit M. Muchitsch, *b)* mit M. Eckmann.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent Säure													Typ.	Verbindungen			
		100	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25			20	10	0
		<i>a)</i> Ammoniak	0·058	κ.104:0·032	10	3·50	4·79	5·46	5·99	6·48	6·92	6·68	6·22	5·67			5·03	4·27	3·72
<i>a)</i> Diäthylamin	0·078	κ.104:0·042	53	4·18	5·29	5·88	6·48	6·97	7·54	7·08	6·31	5·67	5·14	4·50	3·95	2·53	0·12	I (III)	1:1 (1:2)
<i>a)</i> Trimethylamin	0·061	κ.104:0·031	96	3·11	3·98	4·40	4·76	5·07	5·37	5·13	4·79	4·38	4·02	3·56	3·02	1·95	0·09	I	1:1
<i>a)</i> Äthylendiamin	0·037	κ.104:0·020	90	1·42	1·96	2·22	2·97	3·51	3·95	3·73	3·50	3·08	2·62	2·26	1·98	1·22	0·35	III	2:1 1:1
<i>a)</i> Anilin	0·05	κ.105:0·273	15	4·15	4·80	5·01	5·16	5·24	5·30	5·25	5·10	5·00	4·80	4·51	4·15	2·90	0·07	I	1:1
<i>b)</i> Anilin	1·00	κ.104: —	4·25	6·19	6·99	7·42	7·61	7·80	7·86	7·73	7·52	7·15	6·68	5·48	5·32	3·44	0·23	I	1:1
<i>a)</i> Monomethylanilin	0·05	κ.105:0·261	34	1·81	2·04	2·15	2·20	2·25	2·28	2·23	2·18	2·12	2·01	1·84	1·67	1·35	0·08	I	1:1
<i>a)</i> Dimethylanilin	0·05	κ.105:0·280	87	1·11	1·18	1·22	1·23	1·25	1·26	1·23	1·23	1·20	1·16	1·11	1·07	0·80	0·08	I	1:1
<i>a)</i> <i>p</i> -Toluidin	0·05	κ.105:0·275	40	7·61	8·80	9·21	9·62	9·77	9·80	9·70	9·50	9·29	8·80	8·50	7·70	5·59	0·06	I	1:1
<i>a)</i> Benzylamin	0·061	κ.105:0·352	01	3·32	4·40	4·94	5·39	5·78	6·13	5·90	5·70	5·25	4·83	4·21	3·66	2·24	1·50	I	1:1
<i>a)</i> <i>α</i> -Naphthylamin	0·05	κ.105:0·281	53	1·93	2·28	2·39	2·48	2·50	2·51	2·50	2·49	2·44	2·37	2·23	2·10	1·53	0·19	I	1:1
<i>a)</i> <i>β</i> - »	0·05	κ.105:0·281	97	2·70	3·03	3·10	3·16	3·18	3·22	3·20	3·17	3·07	3·00	2·83	2·60	2·01	0·09	I	1:1
<i>a)</i> <i>p</i> -Phenyldiamin	0·05	κ.105:0·286	95	9·31	10·49	10·93	11·32	11·47	11·59	11·49	11·39	10·92	10·60	10·20	9·32	6·80	0·08	I	1:1
<i>b)</i> <i>o</i> - »	0·10	κ.104:0·030	98	1·50	1·85	1·93	1·99	2·04	2·07	2·02	2·00	1·92	1·82	1·67	1·53	1·10	0·05	I	1:1
<i>a)</i> <i>m</i> - »	0·05	κ.104:0·030	93	1·35	1·53	1·59	1·65	1·69	1·74	1·70	1·65	1·60	1·50	1·42	1·32	0·89	0·04	I	1:1
<i>a)</i> <i>m</i> - »	0·05	κ.104:0·030	72	1·21	1·42	1·49	1·54	1·58	1·61	1·58	1·55	1·51	1·44	1·34	1·22	0·84	0·05	I	1:1
<i>a)</i> <i>p</i> - »	0·05	κ.104:0·031	52	2·67	3·27	3·44	3·60	3·76	3·91	3·85	3·70	3·58	3·35	3·04	2·63	1·55	0·01	I	1:1
<i>b)</i> <i>p</i> - »	0·125	κ.104:0·063	35	5·78	7·45	8·20	8·79	9·02	9·38	9·15	8·77	8·20	7·55	6·78	5·80	3·55	0·04	I	1:1

Tabelle XI.

Salicylsäure—Diphenylamin.

Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·1 Mol.					Typus V.
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	$\alpha_\Sigma \cdot 10^6$	Δ
100	4·78	4·78	0·20	4·78	0·00
90	4·25	3·98	0·45	4·23	+ 0·02
80	3·82	3·34	0·65	4·79	+ 0·03
70	3·48	2·95	0·81	3·56	— 0·08
60	3·20	2·60	0·90	3·30	— 0·10
50	2·95	2·26	0·94	3·00	— 0·05
40	2·75	1·95	1·00	2·75	0·00
30	2·48	1·67	1·04	2·51	— 0·03
20	2·30	1·40	1·15	2·35	— 0·05
10	2·03	1·03	1·25	2·08	— 0·05
0	1·28	0·20	1·28	1·28	0·00

Tabelle XII.

Salizylsäure—Harnstoff.

Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·05 Mol.					Typus II.	
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	$\alpha_\Sigma \cdot 10^6$	Δ	Vbdg.
100	2·35	2·35	0·20	2·35	0·00	
90	2·67	—	—	—	—	
80	2·89	2·03	0·49	2·32	0·57	
70	3·04	1·88	0·60	2·28	0·76	
65	3·10	—	—	—	—	
60	3·18	1·65	0·72	2·17	1·01	
55	3·21	—	—	—	—	
50	3·26	1·52	0·78	2·10	1·16	1:1
45	3·25	—	—	—	—	
40	3·23	1·40	0·95	2·15	1·08	
35	3·20	—	—	—	—	
30	3·12	1·20	1·06	2·06	1·06	
25	3·03	—	—	—	—	
20	2·96	1·02	1·02	1·94	1·02	
10	2·59	0·75	1·26	1·81	0·77	
0	1·28	0·20	1·28	1·28	0·00	

schwachen Inflexion des Kurvenastes im Systeme mit Diäthylamin bei etwa 30 bis 40% Säure gesehen werden. Es betätigt sich bei der Verbindungsbildung demnach nur die Carboxylgruppe.

Hervorzuheben ist, daß die Verbindung 2:1 wohl im System Salizylsäure—Äthylendiamin, nicht aber im System Benzoessäure—Äthylendiamin besteht. Mithin besteht ein Parallelismus zwischen Ameisensäure-Buttersäure und Salizylsäure-Benzoessäure in ihrem Verhalten gegen Äthylendiamin, der den abfallenden Dissoziationskonstanten in den beiden Säurereihen entspricht.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Verbindungsbildung mit den Arylaminen. Einfache Maxima, die durchgehends bei 50% Säure liegen, weisen auf die Existenz der äquimolaren Verbindungen hin. Selbst die Phenylendiamine vereinigen sich mit der Salizylsäure nur im Verhältnis von einem zu einem Molekül, so daß sowohl die zweite Aminogruppe der Base als auch die Hydroxylgruppe der Säure als inaktiv angesprochen werden kann. Diese Annahme stützt sich auf die Beobachtung, daß die drei Phenylendiamine mit Benzoessäure nur in äquimolare Verbindungen eingehen und die dem Normaltypus zweiwertiger Amine mit einwertigen Säuren entsprechenden Verbindungen ausbleiben. Es liegt nahe, daß sich hier wie dort nur die Carboxylgruppe der Säure betätigt.

Auf die angeführten Verhältnisse hat auch R. Kremann gelegentlich seiner thermoanalytischen Arbeiten¹ hingewiesen: auch aus den Schmelzen der Salizylsäure und der drei isomeren Phenylendiamine kommt nur die äquimolare Verbindung zur Abscheidung.

Im System Salizylsäure—Diphenylamin läßt sich keine salzartige Verbindung nachweisen. Die κ -Kurve verläuft stetig und setzt sich fast rein additiv aus den Leitfähigkeiten der Komponenten zusammen. Eine mäßige Erniedrigung des Leitvermögens der alkoholischen Säurelösungen ist allenfalls angedeutet.

Im System Salizylsäure—Harnstoff läßt sich nur die äquimolare Verbindung nachweisen. Sie ist wahrscheinlich als die nicht dem Normaltypus entsprechende aufzufassen, da einerseits Harnstoff gegen die etwa gleich starke Malonsäure und gegen andere nur eine Aminogruppe, beziehungsweise ein Affinitätsfeld betätigt, andererseits aus den vorliegenden Daten über die Systeme mit Salizylsäure hervorgeht, daß die Hydroxylgruppe der *o*-Oxybenzoessäure gegen schwache Amine inaktiv bleibt oder mit einem gemeinsamen Affinitätsfeld einheitlich mit der Carboxylgruppe reagiert. Die Untersuchungen von R. Kremann beweisen gleichfalls die Existenz der äquimolaren Verbindung 1-Salizylsäure-1-Harnstoff.

Systeme mit Phthalsäure.

Um das Verhalten der zweiten Carboxylgruppe aromatischer Säuren in alkoholischen Lösungen festzulegen, wurde Phthalsäure

¹ R. Kremann, l. c.

mit den bisher verwendeten Aminen untersucht. Die Säure ist sowohl nach der ersten als nach der zweiten Stufe etwa so stark wie die Malonsäure nach den entsprechenden Stufen in wässriger Lösung dissoziiert: $K_1 = 1 \cdot 26 \cdot 10^{-3}$ und $K_2 = 3 \cdot 1 \cdot 10^{-6}$.¹

Die annähernd gleichen Dissoziationskonstanten der beiden Säuren lassen, falls der Schwerpunkt der Verbindungsbildung qualitativ und quantitativ im sauren, beziehungsweise basischen Charakter der Komponenten liegt, hier ähnliche Verhältnisse wie in den Systemen mit Malonsäure erwarten; Verschiedenheiten der Verbindungstypen in den Reihen der beiden Säuren können hier nicht auf verschiedene Dissoziationstendenz der beiden Säuren beruhen, sondern sind anderen Ursachen, wie etwa dem differenten Aufbau derselben, zuzuschreiben. Der Vergleich der beiden Säuren kann mithin einen Einblick in die Wirkungsweise der Carboxylgruppen tragenden Reste und somit in das Wesen der Verbindungsbildung in der beobachteten Art überhaupt gewähren: vollkommene Analogie in den beiden Verbindungsreihen würde, wie bereits hervorgehoben wurde, die Ursache der Verbindungsbildung allein in die die Affinitätsfelder tragenden Substituenten, also in die Carboxyl- und Aminogruppen, verlegen. Abweichungen in den beiden Reihen sind auf eine Abhängigkeit der Verbindungsbildung vom Bau der beteiligten Moleküle zurückzuführen.

Die in der Tabelle XIII niedergelegten Untersuchungsergebnisse zeigen, daß sich die Phthalsäure gegen die aliphatischen Amine zweibasisch verhält (Fig. 7). Sie bildet mit diesen sowohl Verbindungen im äquimolaren Verhältnis 1:1 als auch solche, die dem Normaltypus 1:2 entsprechen. Enthält die aliphatische Base wie das Äthylendiamin jedoch zwei Aminogruppen, so kommt es mit Phthalsäure neben der Äquimolarverbindung nur noch zur Bildung einer Verbindung, die 2 Moleküle Diamin und 1 Molekül Phthalsäure enthält, während die Verbindung 2-Säure-1-Amin durch nichts ihre Anwesenheit verrät (Fig. 8). In der angegebenen Kombination der zweiwertigen Komponenten kann mithin wohl das Alkyldiamin, nicht aber die Dicarbonsäure bei Aufrechterhaltung der Zweiwertigkeit des anderen Lösungsgenossen einwertig auftreten.

Im System Malonsäure—Äthylendiamin ist jedoch die Verbindung 2:1 durch eine deutlich ausgeprägte Unstetigkeit der Leitfähigkeitskurve bei 66% Säure eindeutig nachgewiesen (Fig. 8). Hierin unterscheidet sich die zweibasische aromatische Phthalsäure von der Malonsäure, der aliphatischen Dicarbonsäure, in beachtenswerter Weise.

Hingegen verhalten sich Malon- und Phthalsäure gegen Trimethylamin gleich und bilden nur die äquimolaren Verbindungen. Die Ursache des Ausbleibens der Verbindung 1:2 ist somit im tertiären Amin gelegen.

¹ Chandler, Journ. Americ. Soc., 30, 694, 1908.

Tabelle XIII.

Phthalsäure mit Aminen. Nach Versuchen mit V. Meyer.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent Säure													Typ.	Verbindungen					
		100	90	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30			25	20	10	0	
		Ammoniak.....	0·018	z. 104:0·011	1·17	2·22	3·75	5·12	6·35	3·97	4·48	4·98	4·76	4·25			3·67	3·23	3·02	2·50	1·48
Diäthylamin.....	0·03	z. 104:0·26	2·03	3·32	3·53	4·30	4·63	5·10	5·50	5·96	5·63	5·16	4·48	4·00	3·45	2·95	1·73	0·54	III	1:1 1:2	
Trimethylamin.....	0·008	z. 105:0·25	3·62	6·45	—	8·84	9·91	10·94	11·76	12·84	11·68	10·90	9·76	8·80	7·54	6·32	3·51	0·16	I	1:1	
Äthylendiamin.....	0·0006	z. 106:1·07	3·54	5·84	6·86	8·08	9·15	10·45	11·33	12·00	11·00	9·85	8·69	7·75	6·92	6·06	4·29	2·53	III	1:1 1:2	
Anilin.....	0·03	z. 105:2·60	6·28	8·02	8·90	9·23	9·52	9·65	9·79	9·79	9·50	9·17	8·78	8·27	7·62	6·58	4·53	0·08	I	1:1	
Anilin.....	0·05	z. 104:0·06	0·79	1·06	1·17	1·22	1·28	1·32	1·34	1·35	1·34	1·30	1·27	1·22	1·17	1·10	0·78	0·02	I	1:1	
Dimethylanilin.....	0·05	z. 105:0·60	2·45	3·30	3·65	3·82	4·02	4·14	4·24	4·29	4·24	4·15	3·98	3·81	3·53	3·28	2·48	0·14	I	1:1	
p-Toluidin.....	0·03	z. 104:0·08	0·65	0·96	1·07	1·19	1·24	1·28	1·30	1·31	1·30	1·25	1·19	1·13	1·05	0·93	0·62	0·01	I	1:1	
α-Naphthylamin.....	0·05	z. 105:0·60	4·73	6·20	6·68	7·02	7·30	7·44	7·65	7·94	7·85	7·68	7·35	7·02	6·66	6·20	4·93	0·31	I	1:1	
β-.....	0·05	z. 105:0·42	5·88	8·36	8·96	9·49	9·93	10·20	10·38	10·56	10·38	10·21	9·98	9·48	8·96	8·36	5·80	0·20	I	1:1	
o-Phenylendiamin.....	0·03	z. 104:0·03	1·41	2·09	2·43	2·68	2·78	2·97	3·10	3·18	3·10	3·10	2·97	2·75	2·68	2·40	2·26	1·04	0·02	I	1:1
m-.....	0·03	z. 104:0·03	1·73	2·68	2·86	3·03	3·21	3·36	3·42	3·46	3·37	3·27	3·20	3·04	2·86	2·68	1·67	0·02	I	1:1	
p-.....	0·03	z. 104:0·04	0·95	1·61	2·00	2·34	2·53	2·86	3·01	3·09	3·02	2·78	2·62	2·32	2·02	1·68	0·91	0·02	I	1:1	

Tabelle XIV.

Phthalsäure—Diphenylamin.

Nach Versuchen mit V. Meyer.

Konzentration 0·03 Mol.					Typus V.
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	$\alpha_Z \cdot 10^6$	Δ
100	6·50	6·50	0·20	6·50	0·00
90	5·90	5·68	0·37	5·85	0·05
80	5·42	5·07	0·40	5·27	0·15
75	5·12	4·78	0·40	4·98	0·14
70	4·87	4·48	0·42	4·70	0·17
60	4·48	4·10	0·44	4·34	0·14
50	4·12	3·79	0·45	4·04	0·08
40	3·63	3·30	0·46	4·56	0·08
30	3·38	3·00	0·48	3·28	0·10
25	3·01	2·62	0·50	2·92	0·09
20	2·63	2·21	0·52	2·53	0·10
10	2·12	1·69	0·52	2·01	0·11
0	0·55	0·20	0·55	0·55	0·00

Tabelle XV.

Phthalsäure—Harnstoff.

Nach Versuchen mit V. Meyer.

Konzentration 0·03 Mol.					Typus II.	
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	$\alpha_Z \cdot 10^6$	Δ	Vbdg
100	6·50	6·50	0·20	6·50	0·00	
90	6·13	—	—	—	—	
80	6·05	5·40	0·37	5·57	0·48	
75	5·93	5·10	—	—	—	
70	5·93	4·85	0·44	5·09	0·84	
65	5·78	—	—	—	—	
60	5·63	4·45	0·50	4·75	0·88	
55	5·61	4·30	0·53	4·63	0·98	
50	5·57	4·10	0·55	4·45	1·12	
45	5·47	3·80	0·60	4·20	1·17	
40	5·17	3·50	0·65	3·95	1·22	
35	5·02	3·25	0·68	3·73	1·29	
30	4·84	3·00	0·70	3·50	1·34	1:2
25	4·65	2·83	0·74	3·38	1·26	
20	4·28	2·46	0·76	3·02	1·26	
10	3·46	1·71	0·77	2·28	1·18	
5	2·54	—	—	—	—	
0	0·79	0·20	0·79	0·79	0·00	

Das Verhalten der Phthalsäure aromatischen Aminen gegenüber bringt nichts Neues. In allen Fällen werden nur die äquimolaren Verbindungen durch scharfe Maxima bei 50% Säure angezeigt. Die Molekülgröße der Amine spielt hierbei keine unterscheidende Rolle, und nicht einmal die Zahl der Aminogruppen ist in den beobachteten Fällen (Versuche mit den drei isomeren Phenylendiaminen) von ausschlaggebendem Einfluß. Ganz dieselben Verhältnisse fanden sich bereits bei der Salizylsäure, aber auch bei der Malonsäure vor.

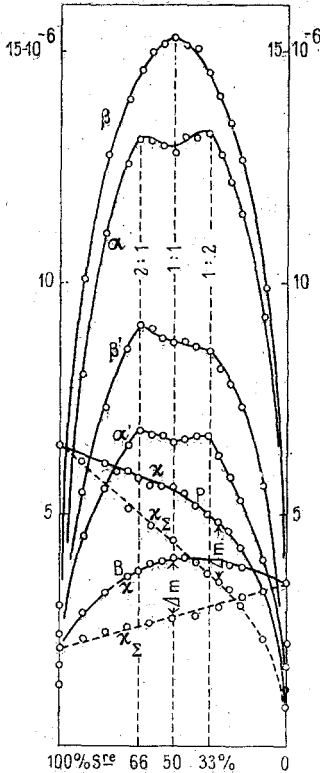


Fig. 10. Benzoesäure.

α mit α -Naphthylamin 0:2 m.; α' wie α 0:1 m.; β mit β -Naphthylamin 0:22 m.;
 β' wie β 0:01 m.; B mit Harnstoff 0:2 m.;
 P=Phthalsäure-Harnstoff 0:03 m.

Ebenso herrschen in den Systemen mit Oxalsäure und den Arylaminen die gleichen Verhältnisse, während die schwächere Bernsteinsäure ein abweichendes Verhalten zeigt. Ebenso weichen Essig- und Buttersäure und auch die Benzoesäure bei der Verbindungsbildung mit den schwächeren aromatischen Aminen beträchtlich von dem Reaktionsverhalten der stärkeren Säuren ab.

Mit Harnstoff endlich scheint die Phthalsäure (Fig. 10) in alkoholischer Lösung nur im Verhältnis 1:2 zusammenzutreten. Die Säure gleicht hierin allen bisher beobachteten Dicarbonsäuren.

Ebenso bildet sie wie die anderen Säuren mit Diphenylamin keine Verbindung.

Das gewonnene Material läßt einige Erwägungen über die Art und die Ursache der Verbindungsbildung in den vorliegenden Fällen zu.

Von ausschlaggebender Bedeutung für das Zusammentreten der Komponenten ist deren saurer, beziehungsweise basischer Charakter. Säuren mit relativ großen Dissoziationskonstanten vereinigen sich mit einer ihrer Basizität entsprechenden Zahl von basischen Molekülen mit einer Aminogruppe mit nicht zu geringer Dissoziationstendenz. Wird die Base durch Einführung von Substituenten geschwächt, so kann die Verbindungsbildung ganz unterbleiben (Diphenylamin) oder soweit aufgehoben werden, daß nur mehrere Aminogruppen zusammen imstande sind, ein saures Affinitätsfeld abzusättigen (Harnstoff, Phenylendiamine). Dieses Affinitätsfeld kann von einer stärkeren Monocarbonsäure oder von einer ganz schwachen Polycarbonsäure entwickelt werden, oder schließlich auch von einer Oxyssäure herühren, da, wie die Versuche mit Salizylsäure zeigen, selbst die Hydroxylgruppen der aromatischen Oxyssäuren gegen keines der untersuchten Amine selbständige Krafffelder entwickeln.

Die Anwesenheit von zwei Carboxylgruppen, von denen die eine durch Hydroxyl ersetzt sein kann, führt mithin auch in vielen Fällen nur zur Bindung von einem basischen Molekül, das selbst wieder eine oder mehrere Aminogruppen enthalten kann. Mehrere der charakteristischen Substituenten treten zusammen einwertig auf, wenn deren saure oder basische Natur schwach ausgeprägt ist und auch dem Lösungsgenossen nur eine geringe Stärke zukommt.

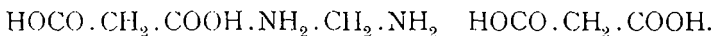
Um also alle den einzelnen Wertigkeiten polyvalenter Komponenten entsprechenden Verbindungen nach Möglichkeit nachweisen zu können, ist es notwendig, Systeme aus relativ starken Säuren und ebensolchen Basen aufzubauen (Malonsäure—Äthylendiamin). Schwach ausgeprägter Säure- oder Basencharakter führt zu komplizierteren Verbindungsverhältnissen (Naphthylamine), anscheinend besonders dann, wenn das Molarvolumen der Base oder Säure ein relativ großes ist.

Hierin offenbart sich bereits eine Abhängigkeit der Verbindungsbildung von der Konstitution der Komponenten, die nicht allein auf die Änderung der Dissoziationskonstanten, welche mit der Substitution im Säure- oder Basenmolekül gewöhnlich Hand in Hand geht, zurückzuführen sein dürfte.

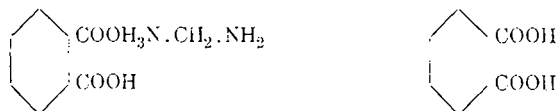
Das Beispiel Malonsäure—Äthylendiamin und Phthalsäure—Äthylendiamin zeigt noch deutlicher den Einfluß des Aufbaues der Säuremoleküle auf die Bildung der Verbindungen und der Vereinigungsverhältnisse. Ganz besonders aber überzeugt die Betrachtung der Verbindungsverhältnisse des Ammoniaks und der primären bis tertiären Alkylamine mit den Dicarbonsäuren (Malonsäure). Obwohl das tertiäre Amin dissoziationsbestrebter als Ammoniak

oder als einige der weniger alkylierten Amine ist, betätigt sich Trimethylamin nur mit einer Carboxylgruppe der Dicarbonsäuren, während die anderen aliphatischen Basen und das Ammoniak sowohl mit der einen als auch mit der zweiten sauren Gruppe reagieren. Somit ist eine ausgesprochene Abhängigkeit vom molekularen Aufbau vorhanden.

In beiden Fällen kann man für das Ausbleiben der zweiten Verbindung sterische Hinderung verantwortlich machen, denn es ist leicht vorstellbar, daß die beiden Aminogruppen des Äthyldiamins je ein Molekül Malonsäure binden, daß also die kettenförmige Anordnung der Kohlenstoffatome dieser Säure auch dann noch die Annäherung der Carboxylgruppe eines anderen Säuremoleküls an die freie Aminogruppe zuläßt, wenn das Äthyldiamin bereits zur Hälfte abgesättigt ist:



Ist aber ein Molekül Phthalsäure mit Äthyldiamin verbunden, so hindert die benachbarte und nicht diametral am Ende einer Kette gegenüberliegende Carboxylgruppe der Säure die zur Einleitung der Reaktion notwendige Einstellung und Annäherung eines zweiten Phthalsäuremoleküls, indem sich die Carboxylgruppen infolge ihrer Häufung voneinander abwenden und abstoßen:



Ebenso läßt sich in den Systemen mit Trimethylamin das Ausbleiben der bei den anderen Alkylaminen beobachteten Verbindung 1-Dicarbonsäure-2-Alkylamine dadurch erklären, daß man gegen den Eintritt eines zweiten tertiären Aminemoleküls räumliche Hinderung annimmt und somit das Sonderverhalten auf konstitutionellen Einfluß zurückführt.

Desgleichen erscheint die Bildung der Verbindung 1-Malonsäure-3-Äthyldiamin, da ein derartiges Verhältnis sonst nirgends beobachtet wurde, als eine ausgesprochen spezifische Eigenschaft dieses Systems und ist als solche jedenfalls auch dem Bau der Komponenten zuzuschreiben.

Zusammenfassung.

Alle beobachteten Verbindungsverhältnisse bringt die folgende Übersichtstabelle.

In dieser Tabelle bedeuten die angegebenen Verhältniszahlen das molare Verbindungsverhältnis von Säure zu Amin. Nicht untersuchte Systeme sind durch -- und das Ausbleiben nachweisbarer Verbindungsbildung durch -0- gekennzeichnet.

Übersichtstabelle.

	Oxalsäure	Malonsäure	Benzoesäure	Salizylsäure	Phthalsäure
Ammoniak	1:1 1:2	1:1 1:2	1:1	1:1	1:1 1:2
Diäthylamin	1:1 1:2	1:1 1:2	1:1	1:1 (1:2)	1:1 1:2
Trimethylamin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Äthylendiamin	—	2:1 1:1 1:3	1:1	2:1 1:1	1:1 1:2
Anilin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Monomethylanilin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Dimethylanilin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Benzylamin	1:1 1:2	1:1 1:2	1:1	1:1	—
<i>p</i> -Toluidin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
α -Naphthylamin	1:1	1:1	2:1 1:2	1:1	1:1
β - "	1:1	1:1	2:1 1:2	1:1	1:1
<i>o</i> -Phenylendiamin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
<i>m</i> - "	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
<i>p</i> - "	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Diphenylamin	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
Harnstoff	1:2	1:2	1:1	1:1	1:2

Die Untersuchungsergebnisse und beobachteten Regel- und Gesetzmäßigkeiten lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß als erste Ursache der Verbindungsbildung der saure und basische Charakter der Komponenten angesprochen werden muß. Alle Affinitätsfelder einer Komponente kommen nur dann vollständig und jedes für sich allein zur Betätigung, wenn die Komponente selbst relativ stark ausgeprägte saure oder basische Eigenschaften aufweist und auch der Lösungsgenosse hinreichend dissoziationsfähig ist.

Tritt der basische Charakter wie bei den einwertigen aromatischen Aminen stark zurück, oder gehört die Monocarbonsäure nur mehr zu den ganz schwachen (Buttersäure, Benzoesäure), so kommt es mit mehrwertigen stärkeren Antipoden (Dicarbonsäuren oder Äthylendiamin) selbst nicht mehr zur Bildung der dem Normaltypus entsprechenden Verbindungen, sondern nur zur Vereinigung der Komponenten im äquimolaren Verhältnis (Beispiele: Alle Dicarbonsäuren mit den rein aromatischen Aminen, Äthylendiamin mit Buttersäure oder Benzoesäure).

Ist endlich der Charakter der Polyamine wie bei den drei isomeren Phenylendiaminen durch die Anwesenheit von Phenylgruppen geschwächt, so reagieren auch diese mit den Säuren verschiedener Stärke nur mehr wie einwertige Amine und bilden, ohne daß es zwischen den Mono- und Dicarbonsäuren zu allgemein

durchgehenden Unterscheidungen kommt, äquimolare Verbindungen mit den Säuren.

Von ähnlichem Einfluß ist der Säurerest im Säureamid Harnstoff auf dessen basische Eigenschaften. Beide Aminogruppen wirken nur durch ein einziges Affinitätsfeld wie in den einwertigen Aminen. Somit vereinigt sich der Harnstoff mit den Dicarbonsäuren in der Zweizahl und geht mit den Monocarbonsäuren im äquimolaren Verhältnis in Verbindungen ein.

Der Einfluß des molekularen Aufbaus der einzelnen Komponenten kommt vielfach dann zur Geltung, wenn ihnen nur geringe Dissoziationstendenz innewohnt. In solchen Fällen gewinnt bei der Bildung der Verbindungsverhältnisse der Molekülaufbau oft eine größere Bedeutung.

Das Unvermögen der Verbindungsbildung zweier tertiärer Alkylaminmoleküle mit einem Molekül einer Dicarbonsäure läßt sich auf sterische Behinderung, also auf konstitutionelle Einflüsse zurückführen.

In Systemen stärkerer, einander entgegengesetzter Komponenten konnte nur im Falle Malonsäure—Äthylendiamin, beziehungsweise Phthalsäure—Äthylendiamin eine Abhängigkeit der Verbindungsverhältnisse vom Aufbau der zusammentretenden Moleküle festgestellt werden. Die Seltenheit des Falles findet in der Natur der Sache, dem Vorwalten der sauren und basischen Eigenschaften der Komponenten, eine hinreichende Erklärung.

Herrn Professor Dr. Anton Skrabal spreche ich für die Überlassung von Arbeitsräumen zur Vornahme dieser Untersuchungen und Herrn Professor Dr. Robert Kremann für die erteilten wertvollen Ratschläge während ihrer Ausführung den aufrichtigsten Dank aus.
