ABHANDLUNGEN

SECHSUNDZWANZIGSTER BAND.

ABHANDLUNGEN

DER KÖNIGLICH SÄCHSISCHEN

GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN.

SECHSUNDZWANZIGSTER BAND.

MIT 42 TAFELN UND 26 FIGUREN.

LEIPZIG

BEI S. HIRZEL.

1890.

ABHANDLUNGEN

DER MATHEMATISCH-PHYSISCHEN CLASSE

DER KÖNIGLICH SÄCHSISCHEN

GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN.

FÜNFZEHNTER BAND.

MIT 42 TAFELN UND 26 FIGUREN.

LEIPZIG

BEI S. HIRZEL.

1890.

INHALT.

W. OSTWALD,
ORD. MITGLIED DER KÖNIGL. SÄCHS. GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN.

ÜBER DIE AFFINITÄTSGRÖSSEN ORGANISCHER SÄUREN UND IHRE BEZIEHUNGEN ZUR ZUSAMMENSETZUNG UND CONSTITUTION DERSELBEN.

Des XV. Bandes der Abhandlungen der mathematisch-physischen Classe der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften

N⁰ II.

LEIPZIG
BEI S. HIRZEL
1889.

ABHANDLUNGEN
DER KÖNIGL. SÄCHS. GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN
ZU LEIPZIG.

MATHEMATISCH-PHYSISCHE CLASSE.

ERSTER BAND. (I. Bd.) *) Mit 3 Tafeln. hoch 4. 1852. brosch. Preis 13 M 60 Pf.

A. F. MÖBIUS, Ueber die Grundformen der Linien der dritten Ordnung. Mit 1 Tafel. 1849. 2 M 40 Pf.
P. A. HANSEN, Auflösung eines beliebigen Systems von linearischen Gleichungen. — Ueber die Entwickelung der Grösse $(1-2\alpha H+\alpha 2)^{-\frac{1}{2}}$ nach den Potenzen von α. 1849. 1 M 20 Pf.
A. SEEBECK, Ueber die Querschwingungen elastischer Stäbe. 1849. 1 M.
C. F. NAUMANN, Ueber die cyclocentrische Conchospirale u. über das Windungsgesetz v. Planorbis Corneus. 1849. 1 M.
W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen (Widerstandsmessungen). 1851. 3 M.
F. REICH, Neue Versuche mit der Drehwaage. 1852. 2 M.
M. W. DROBISCH, Zusätze zum Florentiner Problem. Mit 1 Tafel. 1852. 1 M 60 Pf.
W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen (Diamagnetismus). Mit 1 Tafel. 1852. 2 M.

ZWEITER BAND. (IV. Bd.) Mit 19 Tafeln. hoch 4. 1855. brosch. Preis 20 M.

M. W. DROBISCH, Ueber musikalische Tonbestimmung und Temperatur. 1852. 3 M.
W. HOFMEISTER, Beiträge zur Kenntniss der Gefässkryptogamen. I. Mit 18 Tafeln. 1852. 4 M.
P. A. HANSEN, Entwickelung des Products einer Potenz des Radius Vectors mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Anomalie in Reihen, die nach den Sinussen oder Cosinussen der Vielfachen der wahren, excentrischen oder mittleren Anomalie fortschreiten. 1853. 3 M.
—— Entwickelung der negativen und ungraden Potenzen der Quadratwurzel der Function $r^2 + r'^2 - 2rr'(\cos U \cos U + \sin U \sin U' \cos J)$. 1854. 3 M.
O. SCHLÖMILCH, Ueber die Bestimmung der Massen und der Trägheitsmomente symmetrischer Rotationskörper von ungleichförmiger Dichtigkeit. 1854. 80 Pf.
—— Ueber einige allgemeine Reihenentwickelungen u. deren Anwend. auf die ellipt. Functionen. 1854. 1 M 60 Pf.
P. A. HANSEN, Die Theorie des Aequatoreals. 1855. 2 M 40 Pf.
C. F. NAUMANN, Ueber die Rationalität der Tangenten-Verhältnisse tautozonaler Krystallflächen. 1855. 1 M.
A. F. MÖBIUS, Die Theorie der Kreisverwandtschaft in rein geometrischer Darstellung. 1855. 2 M.

DRITTER BAND. (V. Bd.) Mit 15 Tafeln. hoch 4. 1857. brosch. Preis 19 M 20 Pf.

M. W. DROBISCH, Nachträge zur Theorie der musik. Tonverhältnisse. 1855. 1 M 20 Pf.
P. A. HANSEN, Auseinandersetzung einer zweckmässigen Methode zur Berechnung der absoluten Störungen der kleinen Planeten. Erste Abhandlung. 1856. 5 M.
R. KOHLRAUSCH und W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen, insbesondere Zurückführung der Stromintensitäts-Messungen auf mechanisches Maass. 1856. 1 M 60 Pf.
H. D'ARREST, Resultate aus Beobachtungen der Nebelflecken und Sternhaufen. Erste Reihe. 1856. 2 M 40 Pf.
W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Erste Abhandlung: Ueber der Messung der atmosphärischen Elektricität nach absolutem Maasse. Mit 2 Tafeln. 1856. 6 M.
W. HOFMEISTER, Beiträge zur Kenntniss der Gefässkryptogamen. II. Mit 13 Tafeln. 1857. 4 M.

VIERTER BAND. (VI. Bd.) Mit 29 Tafeln. hoch 4. 1859. brosch. Preis 22 M 50 Pf.

P. A. HANSEN, Auseinandersetzung einer zweckmässigen Methode zur Berechnung der absoluten Störungen der kleinen Planeten. Zweite Abhandlung. 1857. 4 M.
W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Zweite Abhandlung: Ueber die thermo-elektrischen Eigenschaften des Boracites. 1857. 2 M 40 Pf.
—— Elektr. Untersuch. Dritte Abhandl.: Ueber Elektricitätserregung zwischen Metallen u. erhitzten Salzen. 1858. 1 M 60 Pf.
P. A. HANSEN, Theorie der Sonnenfinsternisse und verwandten Erscheinungen. Mit 2 Tafeln. 1858. 6 M.
G. T. FECHNER, Ueber ein wichtiges psychophysisches Grundgesetz und dessen Beziehung zur Schätzung der Sterngrössen. 1858. 2 M.
W. HOFMEISTER, Neue Beiträge zur Kenntniss der Embryobildung der Phanerogamen. I. Dikotyledonen mit ursprünglich einzelligem, nur durch Zellentheilung wachsendem Endosperm. Mit 27 Tafeln. 1859. 8 M.

FÜNFTER BAND. (VII. Bd.) Mit 30 Tafeln. hoch 4. 1861. brosch. Preis 24 M.

W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Vierte Abhandlung: Ueber das Verhalten der Weingeistflamme in elektrischer Beziehung. 1859. 2 M.
P. A. HANSEN, Auseinandersetzung einer zweckmässigen Methode zur Berechnung der absoluten Störungen der kleinen Planeten. Dritte Abhandlung. 1859. 7 M 20 Pf.
G. T. FECHNER, Ueber einige Verhältnisse des binocularen Sehens. 1860. 5 M 60 Pf.
G. METTENIUS, Zwei Abhandlungen: I. Beiträge zur Anatomie der Cycadeen. Mit 5 Tafeln. II. Ueber Seitenknospen bei Farnen. 1860. 3 M.
W. HOFMEISTER, Neue Beiträge zur Kenntniss der Embryobildung der Phanerogamen. II. Monokotyledonen. Mit 25 Tafeln. 1861. 8 M.

SECHSTER BAND. (IX. Bd.) Mit 10 Tafeln. hoch 4. 1864. brosch. Preis 19 M 20 Pf.

W. G. HANKEL, Elektr. Untersuchungen. 5. Abhandl.: Maassbestimmungen d. elektromotor. Kräfte. 1. Th. 1861. 1 M 6 Pf.
—— Messungen über die Absorption der chemischen Strahlen des Sonnenlichtes. 1862. 1 M 20 Pf.
P. A. HANSEN, Darlegung der theoretischen Berechnung der in den Mondtafeln angewandten Störungen. Erste Abhandlung. 1862. 9 M.
G. METTENIUS, Ueber den Bau von Angiopteris. Mit 10 Tafeln. 1863. 4 M 40 Pf.
W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen, insbesondere über elektrische Schwingungen. 1864. 3 M.

SIEBENTER BAND. (XI. Bd.) Mit 5 Tafeln. hoch 4. 1865. brosch. 17 M.

P. A. HANSEN, Darlegung der theoretischen Berechnung der in den Mondtafeln angewandten Störungen. Zweite Abhandlung. 1864. 9 M.
G. METTENIUS, Ueber die Hymenophyllaceae. Mit 5 Tafeln. 1864. 3 M 60 Pf.
P. A. HANSEN, Relationen einestheils zwischen Summen und Differenzen und anderntheils zwischen Integralen und Differentialen. 1865. 2 M.
W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Sechste Abhandlung: Maassbestimmungen der elektromotorischen Kräfte. Zweiter Theil 1865. 2 M 80 Pf.

ACHTER BAND. (XIII. Bd.) Mit 3 Tafeln. hoch 4. 1868. brosch. Preis 24 M.

P. A. HANSEN, Geodätische Untersuchungen. 1865. 5 M 60 Pf.
—— Bestimmung des Längenunterschiedes zwischen den Sternwarten zu Gotha und Leipzig, unter seiner Mitwirkung ausgeführt von Dr. Auwers und Prof. Bruhns im April des Jahres 1865. Mit 1 Figurentafel. 1866. 2 M 80 Pf.
W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Siebente Abhandlung: Ueber die thermoelektrischen Eigenschaften des Bergkrystalles. Mit 2 Tafeln. 1866. 2 M 40 Pf.
P. A. HANSEN, Tafeln der Egeria mit Zugrundelegung der in den Abhandlungen der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig veröffentlichten Störungen dieses Planeten berechnet und mit einleitenden Aufsätzen versehen. 1867. 6 M 80 Pf.
—— Von der Methode der kleinsten Quadrate im Allgemeinen und in ihrer Anwendung auf die Geodäsie. 1867. 6 M.

---

*) Die eingeklammerten römischen Ziffern geben die Zahl des Bandes in der Reihenfolge der Abhandlungen beider Classen an.

ÜBER DIE

AFFINITÄTSGRÖSSEN ORGANISCHER SÄUREN

UND

IHRE BEZIEHUNGEN ZUR ZUSAMMENSETZUNG UND CONSTITUTION DERSELBEN.

VON

W. OSTWALD,

ORD. MITGLIED DER KÖNIGL. SÄCHS. GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN.

Des XV. Bandes der Abhandlungen der mathematisch-physischen Classe der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften

N° II.

LEIPZIG

BEI S. HIRZEL

1889.

Das Manuscript eingeliefert am 4. December 1888.
Der Druck beendet den 9. Februar 1889.

ÜBER DIE

AFFINITÄTSGRÖSSEN ORGANISCHER SÄUREN

UND

IHRE BEZIEHUNGEN ZUR ZUSAMMENSETZUNG UND CONSTITUTION DERSELBEN

VON

W. OSTWALD.

W. OSTWALD

VON

CONSTITUTION DERSELBEN
IHRE BEZIEHUNGEN ZUR ZUSAMMENSETZUNG UND
VERÄNDERUNGEN ORGANISCHER SÄUREN

UND

ÜBER DIE

1. Seit ich vor drei Jahren eine Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht habe[1]), ist das damals noch unerledigt gebliebene Problem, die Affinitätsgrösse der Säuren in allgemeingültiger Weise nach Zahl und Maass auszudrücken, im wesentlichen gelöst worden. Es hat sich auf Grund der in hohem Grade zweckmässigen und ausgiebigen Hypothesen von Arrhenius und van t'Hoff der Einfluss wechselnder Verdünnung auf die Leitfähigkeit und somit auf die Reactionsfähigkeit der Elektrolyte überhaupt und insbesondere der Säuren qualitativ und quantitativ in völlig zureichender Weise darstellen lassen[2]), dergestalt, dass in der fraglichen Gleichung nur eine von der Natur der Säure abhängige Constante auftritt. Diese Constante genügt also, um den Stoff durch alle Verdünnungen in Bezug auf seine Affinitätseigenschaften zu kennzeichnen. Sie gewährt aber auch die Möglichkeit, einen von Willkür freien Vergleich der Maasszahlen dieser Affinitätseigenschaften durchzuführen, und ich beabsichtige in der gegenwärtigen Abhandlung zu zeigen, dass diese wahren Affinitätsconstanten in einfachen und leicht erfassbaren Beziehungen zu der Zusammensetzung und Constitution der Säuren stehen; es ist bereits möglich, in vielen Fällen aus der bekannten Constitution die Leitfähigkeit im Voraus zu berechnen und umgekehrt aus der gemessenen Leitfähigkeit die Constitution zu erschliessen. Die erhebliche theoretische wie praktische Tragweite, welche die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit dadurch gewinnt, wird, wie ich hoffe, der beste Dank sein, den ich den vielen Freunden und Fachgenossen, die meine Arbeiten durch Ueberlassung zum Theil kostbarer Präparate gefördert haben, zu bieten vermag.

---

1) Journ. f. prakt. Chemie **32**, 300. 1885.

2) Ostwald, Ztschr. f. physik. Chemie **2**, 270; van t'Hoff, ib. **2**, 777. 1888.

2. Die erwähnte, aus der Dissociationstheorie der Elektrolyte abgeleitete und an der Erfahrung in weitem Umfange bestätigte Gleichung lautet:

$$\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} \cdot v = c, \qquad (1)$$

wo μ_v die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v (in Litern auf ein Grammmolekulargewicht), μ_∞ den Grenzwerth derselben bei unendlicher Verdünnung und c eine Constante bedeutet. Drückt man die mokulare Leitfähigkeit in Bruchtheilen ihres Grenzwerthes aus, setzt also $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, und führt gleichzeitig statt der Constanten c ihren halben Werth, $\gamma = \frac{c}{2}$, ein, so erlangt die Gleichung die Gestalt

$$\frac{1-m}{m^2} v = 2\gamma, \qquad (2)$$

in welcher von der Natur der Säure nur noch die Constante γ abhängt, welche das von der Verdünnung unabhängige Maass für die Fähigkeit des Stoffes ist, die Elektricität zu leiten und chemische Reactionen auszuüben. Sie hat eine anschauliche Bedeutung, die man erkennt, wenn man $m = \frac{1}{2}$ setzt, d. h. den Elektrolyt als zur Hälfte dissociirt ansieht. Alsdann wird nämlich

$$\frac{1-\frac{1}{2}}{\frac{1}{4}} v = 2\gamma \text{ und } v = \gamma.$$

Es stellt also allgemein die Constante γ diejenige Verdünnung dar, bei welcher der fragliche Stoff gerade zur Hälfte dissociirt ist. Bei den starken Säuren hat die Constante einen sehr kleinen Werth, während sie bei schwachen Säuren tausende von Litern betragen kann.

Während bei dieser Darstellung die physikalische Bedeutung der Constanten sehr anschaulich wird, macht sich insofern eine gewisse Unbequemlichkeit geltend, als die Constante für starke Säuren kleine, für schwache Säuren grosse Werthe annimmt. Ich ziehe es deshalb vor, statt derselben ihren halben reciproken Werth $k = \frac{1}{2\gamma}$ zu benutzen, welche Zahl mit der Stärke der Säure zu- und abnimmt. Die Gleichung erlangt dann die Gestalt

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = k, \qquad (3)$$

in welcher ich sie weiterhin ausschliesslich anwenden werde. Die

physikalische Bedeutung von k ist nicht so anschaulich, wie die von γ; am ehesten kann man $2k$ als diejenige Concentration bezeichnen, bei welcher der Elektrolyt gerade zur Hälfte dissociirt ist. Für die Erörterung der obenerwähnten Regelmässigkeiten ist diese Umänderung ohne Bedeutung, da, wie gezeigt werden wird, sowohl γ wie k sich als Product von Factoren darstellt, die von der Zusammensetzung und Constitution der Säuren abhängen.

3. Die Berechnung der Constanten k für die einzelnen Säuren setzt die Kenntniss des Grenzwerthes μ_∞ der molekularen Leitfähigkeit voraus. Zwar lässt sich derselbe meist nicht experimentell bestimmen, wohl aber kann man ihn berechnen, wenn man die Wanderungsgeschwindigkeit des Säureradicals sowie des Wasserstoffs kennt. In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung[1]) habe ich gezeigt, wie beide sich sehr annähernd bestimmen lassen, und ich mache von den Ergebnissen jener Messungen und Rechnungen hier fortlaufend Gebrauch. Sollte sich späterhin erweisen, dass an den benutzten Constanten kleine Aenderungen (grosse sind ausgeschlossen) anzubringen sind, so wird sich darum das Gesammtbild der vorzuführenden Beziehungen in keiner Weise verschieben. Ich habe mich deshalb entschlossen, jene Feststellungen, welche zum Theil im Gange sind, nicht erst abzuwarten, sondern das umfangreiche, mir grossentheils bereits seit mehreren Jahren vorliegende Material mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln zu bearbeiten.

Für die nachstehenden Rechnungen gelten somit die Zahlen, die ich in meiner vorigen Abhandlung für die Wanderungsgeschwindigkeiten erhalten habe, $H = 320.5$, $Cl = 73.5$ u. s. w.

4. Für die Berechnungen der Constanten k lagen mir zunächst die Messungen an mehr als hundert Säuren vor, welche ich in meinen früheren Abhandlungen veröffentlicht habe, ferner etwa ebenso viele inzwischen ausgeführte, noch unveröffentlichte Messungen. Leider hatte sich schon früher[2]) ergeben, dass meine älteren, in Riga ausgeführten Bestimmungen unter dem Einflusse einer Fehlerquelle stehen, die, an sich nicht sehr erheblich, doch beständige einseitige Abweichungen der erhaltenen Zahlen von der Wahrheit zur Folge hatte.

1) Ztschr. f. phys. Ch. **2**, 840. 1888.
2) Ztschr. f. phys. Ch. **2**, 280. 1888.

Es ist der spurweise Ammoniakgehalt des in Riga benutzten Wassers, von dem das Leipziger Wasser in hohem Maasse frei ist. Ich habe deshalb, wenn mir entsprechende Präparate zugänglich waren, meine Messungen wiederholt. Allerdings war das nicht in allen Fällen ausführbar; ich werde in der Folge, wo ich die älteren Zahlen benutzen werde, dieselben mit einem Stern bezeichnen. Da der Fehler überall in dem gleichen Sinne liegt, indem er die Zahlen bei hohen Verdünnungen verkleinert, lässt sich leicht schätzungsweise eine Correction anbringen, welche die Werthe brauchbar macht. Dies wird insbesondere noch durch den Umstand bedingt, dass die Constanten k für verschiedene Säuren ungemein verschiedene Werthe haben, so dass selbst bei nur angenäherter Bestimmung dieser Zahlen sie für die einzelnen Stoffe charakteristisch bleiben.

5. Für die Beurtheilung der Abweichungen, welche die einzelnen Werthe k vom Mittel zeigen, ist zu beachten, dass die Versuchsfehler einen grossen, und dazu wechselnden Einfluss auf die Constante haben. Ein Fehler von einem Procent in der Leitfähigkeit bedingt einen solchen von mindestens zwei, unter Umständen aber 10 und mehr Procenten in der Constanten; man wird also Abweichungen bis 5% als völlig zulässig ansehen müssen. In der That ist die Grösse k äusserst empfindlich für Fehler in den Leitfähigkeitswerthen. Sie erweist sich dadurch als ein ganz vorzügliches Hilfsmittel, um die Reinheit der untersuchten Säuren zu controliren. Denn bei der Untersuchung von Säuregemischen findet regelmässig eine mehr oder weniger schnelle Abnahme von k mit steigender Verdünnung statt; wo diese Erscheinung eintritt, ist sie somit ein untrüglicher Hinweis auf mangelnde Reinheit der Substanz. Ich bin vielfach bei der Untersuchung von Säuren, die ich als »chemisch rein« erhalten hatte, durch das Ergebniss der Berechnung von k veranlasst worden, die Stoffe zweckgemässen Reinigungsoperationen zu unterziehen, und habe stets den Erfolg gehabt, die früher mit der Verdünnung abnehmenden Werthe von k constant werden zu sehen. Derartiges kann selbst bei »analysenreinen« Stoffen geschehen; ist z. B. die Säure mit einer isomeren oder ähnlich zusammengesetzten anderen Säure von sehr abweichender Leitfähigkeit vermengt, so kann die Analyse nichts von dem entdecken, was sich durch den Gang der Zahlen der Leitfähigkeit sofort verräth. Nur in solchen Fällen,

wo von Seiten der platinirten Elektroden ein Einfluss auf die gelöste Substanz erfolgt, wie ich das schon früher bei der Ameisensäure beobachtet habe, lässt sich eine stetige Verkleinerung der Constanten nicht völlig vermeiden, wenn man sie auch durch schnelles Arbeiten einigermassen einschränken kann[1]).

6. In den nachstehenden Tabellen stehen unter v die Verdünnungen in Litern, unter μ die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten bei 25°, bezogen auf Quecksilbereinheiten. Die mitgetheilten Werthe sind meist wie früher Mittel aus je zwei Bestimmungen; um Raum zu sparen, unterlasse ich die Mittheilung der Einzelmessungen. Denn über den Grad der erlangten Uebereinstimmung geben die vielen Hunderte von Doppelbestimmungen, die in meinen früheren Arbeiten mitgetheilt sind, genügende Auskunft. Die folgende Spalte enthält unter m den Werth der relativen molekularen Leitfähigkeit; der Werth von μ_∞, auf welchen derselbe bezogen ist, findet sich in der Ueberschrift der Tabelle angegeben. Um unnütze Nullen zu vermeiden, ist m mit 100 multiplicirt; die Zahlen bedeuten also Procente der molekularen Leitfähigkeit und somit auch den Grad der elektrolytischen Dissociation in Procenten. Die vierte Spalte enthält die nach der Formel $\frac{m^2}{v(1-m)} = k$ berechnete Dissociationsconstante k, welche wiederum mit 100 multiplicirt ist und zum Schluss ist der wahrscheinlichste Werth von $100\,k = K$ angegeben.

7. Die Fettsäuren. Für die Säuren der Formel $C^nH^{2n}O^2$ erhielt ich folgende Werthe:

Tab. 1. Ameisensäure, *HCOOH*.

$\mu_\infty = 376$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	15.22	4.05	0.0214
16	21.19	5.63	0.0210
32	29.31	7.79	0.0206
64	40.50	10.78	0.0203
128	55.54	14.76	0.0200
256	75.66	20.12	0.0198
512	102.1	27.10	0.0197
1024	134.7	35.80	0.0195

$K = 0.0214$

1) Vgl. van t'Hoff und Reicher, Ztschr. f. phys. Ch. 2, 781. 1888.

Die Constante k nimmt um etwa 10 % ab, was, wie erwähnt, auf die Zerstörung der Ameisensäure durch den Einfluss der platinirten Elektroden zurückzuführen ist. Der grösste Werth, 0,0214 ist daher der wahrscheinlichste.

Tab. 2. Essigsäure, $CH^3.COOH$.

$\mu_\infty = 364$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	4.34	1.193	0.00180
16	6.10	1.673	0.00179
32	8.65	2.380	0.00182
64	12.09	3.33	0.00179
128	16.99	4.68	0.00179
256	23.82	6.56	0.00180
512	32.20	9.14	0.00180
1024	46.00	12.66	0.00177

$K = 0.00180$

Die Essigsäure, welche im Gegensatz zur Ameisensäure eine sehr beständige Verbindung ist, zeigt ein vollkommenes Gleichbleiben der Constanten. Der Werth derselben ist rund zwölfmal kleiner, als der der Ameisensäure.

Tab. 3. Propionsäure, $C^2H^5.COOH$.

$\mu_\infty = 359$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	3.65	1.016	0.00130
16	5.21	1.452	0.00134
32	7.36	2.050	0.00134
64	10.39	2.895	0.00135
128	14.50	4.04	0.00133
256	20.38	5.68	0.00133
512	28.21	7.86	0.00131
1024	38.73	10.79	0.00128

$K = 0.00134$

Während beim Uebergang der Ameisensäure in Essigsäure K auf ein Zehntel abnahm, bewirkt das am zweiten Kohlenstoffatom eintretende Methyl nur mehr eine Verminderung auf zwei Drittel.

Tab. 4. Buttersäure, $C^3H^7.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	3.800	1.068	0.00144
16	5.466	1.536	0.00150
32	7.704	2.165	0.00149
64	10.86	3.053	0.00150
128	15.27	4.292	0.00150
256	21.33	5.988	0.00149
512	29.52	8.300	0.00147
1024	40.62	11.41	0.00144

$K = 0.00149$

Tab. 5. Isobuttersäure, $(CH^3)^2CH.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	5.31	1.492	0.00141
32	7.51	2.114	0.00143
64	10.68	3.002	0.00145
128	14.90	4.197	0.00144
256	20.85	5.880	0.00143
512	28.92	8.165	0.00142
1024	39.97	11.25	0.00140

$K = 0.00144$

Tab. 6*). Valeriansäure, $C^4H^9.COOH$.

$\mu_\infty = 354$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	7.94	2.243	0.00161
64	11.2	3.17	0.00162
128	15.7	4.44	0.00161
256	21.9	6.19	0.00159
512	30.4	8.59	0.00158
1024	41.9	11.83	0.00155

$K = 0.00161$

*) Alte Messungen.

Tab. 7. Capronsäure, $C^5H^{11}.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	7.45	2.12	0.00144
64	10.60	3.00	0.00145
128	14.89	4.21	0.00144
256	20.94	5.93	0.00146
512	29.00	8.21	0.00143
1024	40.31	11.45	0.00145

$K = 0.00145$

Die Werthe für die drei ersten Glieder der Fettsäurereihe nehmen ab; die anderen bewegen sich ohne erkennbare Regelmässigkeit innerhalb enger Grenzen auf und ab. Insbesondere erscheint auffällig, dass Buttersäure etwas stärker ist, als Propionsäure. Ein Irrthum ist hier ausgeschlossen, da meine neueren Messungen an neuen Präparaten Abweichungen in dem gleichen Sinne ergeben haben, wie frühere Versuche. Die Mittel der Constanten sind

Ameisensäure	0.0214
Essigsäure	0.00180
Propionsäure	0.00134
Buttersäure	0.00149
Isobuttersäure	0.00144
Valeriansäure	0.00161
Capronsäure	0.00145

8. Halogenderivate der Essigsäure. Die schon früher untersuchten drei Chloressigsäuren habe ich wieder gemessen, die Ergebnisse sind:

Tab. 8. Monochloressigsäure, $CH^2Cl.COOH$.

$\mu_\infty = 362$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	53.1	14.56	0.155
32	72.4	19.94	0.155
64	96.8	26.67	0.152
128	127.7	35.2	0.150
256	164.0	45.2	0.146
512	205.8	56.8	0.146
1024	249.2	68.7	0.147

$K = 0.155$

Auch die Monochloressigsäure wird durch die platinirten Elektroden allmählich verändert, so dass die Constante etwas abnimmt. Dass mit blanken Elektroden eine völlige Uebereinstimmung erreicht werden kann, haben van t'Hoff und Reicher[1]) gezeigt. Ich habe deshalb auf eine Wiederholung dieser Versuche verzichtet, und nehme 0.155 als den wahrscheinlichsten Werth der Constanten an.

Beim Vergleich mit Essigsäure ($K = 0.00180$) findet man eine Vergrösserung der Constanten auf den 86fachen Werth, welche durch den Eintritt des Chlors für Wasserstoff bedingt ist.

Tab. 9. Dichloressigsäure, $CHCl^2.COOH$.

$\mu_\infty = 361$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	253.1	70.2	5.17
64	290.7	80.5	5.20
128	317.5	88.0	5.04
256	337.0	93.4	5.16
512	352.2	97.6	—
1024	360.1	99.7	—

$K = 5.14$

Die beiden letzten Werthe sind so nahe an der Grenze, dass sie nicht mehr zur Berechnung von k herangezogen werden können; ein Fehler von 1% in der vorletzten Zahl würde die Constante um mehr als die Hälfte ihres Werthes beeinflussen.

Der Eintritt des zweiten Chloratoms hat eine weitere sehr erhebliche Vergrösserung zur Folge gehabt; das Verhältniss zur Monochloressigsäure ist 33.2, das zur Essigsäure 2390 : 1. Die verhältnissmässige Aenderung, welche durch den Eintritt des zweiten Chloratoms bedingt wird, ist daher nicht ganz so gross, wie die durch das erste.

Tab. 10. Trichloressigsäure, $CCl^3.COOH$.

$\mu_\infty = 358$.

v	μ	$100\,m$
32	323.0	90.1
64	332.8	93.0
128	341.0	95.3
256	348.4	97.0
512	353.7	98.8
1024	356.0	99.4

1) Ztschr. f. phys. Ch. 2, 781. 1888.

Trichloressigsäure ist ihrem Grenzwerthe so nahe, dass eine Constante aus den beobachteten Zahlen nicht mehr mit Sicherheit berechnet werden kann. Zu einer genügenden Annäherung gelangt man indessen auf folgendem Wege. Die Inversion des Rohrzuckers in halbnormaler Lösung ergab für Dichloressigsäure die Geschwindigkeitsconstante 5.93, für Trichloressigsäure 16.47[1]). Nun stehen, wie bekannt, die Reactionsgeschwindigkeiten nahezu im Verhältnisse der relativen molekularen Leitfähigkeiten, es wird also bei $v = 2$ $m_3 = \frac{16.47}{5.93} m_2 = 2.78\, m_2$ sein, wo m_2 sich auf Di-, m_3 auf Trichloressigsäure bezieht. Andererseits gilt für erstere Säure die Formel $\frac{m^2}{1-m} = 0.000514\, v$, woraus für $v = 2\, m_2 = 0.274$. Folglich ist $m_3 = 0.761$ für $v = 2$ und daraus folgt die Constante $\frac{(0.761)^2}{2(1-0.761)} = k$ zu $k = 1.211$ oder in den gewöhnlichen Einheiten $K = 121$. Der Werth ist um das 23.5fache grösser, als der für Dichloressigsäure. Beim successiven Eintritt der drei Chloratome ist also der Einfluss jedes derselben nicht gleich, sondern es findet eine stetige Abnahme desselben statt. Doch bleiben die Verhältnisszahlen 86, 33 und 24 von gleicher Grössenordnung. Bemerkenswerth ist noch der enorme Unterschied der Constanten für Essig- und Trichloressigsäure; sie sind 0.00180 und 121 und verhalten sich rund wie 1.5 : 1 000 000.

An die besprochenen Säuren schliesst sich die Monobromessigsäure.

Tab. 11. Monobromessigsäure, $CH^2Br.COOH$.

$\mu_\infty = 362$.

v	μ	$100\, m$	$100\, k$
32	68.7	18.95	0.138
64	92.3	25.5	0.136
128	122.3	33.7	0.134
256	158.0	43.6	0.132
512	199.2	55.0	0.131
1024	241.2	66.6	0.130

$K = 0.138$

Die Leitfähigkeit kommt der der Monochloressigsäure, $K = 0.155$,

1) Ostwald, J. f. pr. Ch. (2) **29**, 385. 1884.

nahe, ist aber etwas geringer. Für die stetige Abnahme der Constanten gilt die oben gemachte Bemerkung.

9. Cyan- und Schwefelderivate der Essigsäure. Bereits in meiner früheren Abhandlung habe ich auf die ungewöhnlich beträchtliche Verstärkung hingewiesen, welche das Cyan in der Essigsäure bewirkt. Neuere Messungen ergaben:

Tab. 12. Cyanessigsäure, $CH^2CN.COOH$.

$\mu_\infty = 362.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	78.8	21.7	0.376
32	105.3	29.1	0.373
64	139.1	38.4	0.374
128	176.4	48.7	0.361
256	219.1	60.5	0.362
512	260.9	72.0	0.361
1024	297.3	82.1	0.368

$K = 0.370$

Die Constante ist 205mal grösser, als die der Essigsäure; die Wirkung ist somit fast dreimal stärker, als die, welche von Chlor ausgeübt wird.

Rhodanessigsäure stellte ich mir nach den Angaben von Claesson[1]) durch Einwirkung von Rhodankalium auf monochloressigsaures Natron dar. Das aus Alkohol umkrystallisirte Rhodanacetat wurde in Wasser gelöst, im Scheidetrichter mit Aether überschichtet, mit einer zur völligen Zersetzung nicht genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und augenblicklich ausgeschüttelt. Die abgetrennte Aetherlösung wurde alsbald mittelst eines kräftigen Luftstromes verdampft, wobei eine Umwandlung der Rhodanessigsäure in Carbaminthioglycolsäure durch die niedrige Temperatur wirksam vermieden werden konnte; der ätherfreie Rückstand endlich wurde in Wasser aufgenommen und alsbald zur Messung benutzt. Auf diese Weise konnten in verschiedenen Versuchen constante Zahlen erlangt werden, während anfänglich der leichte Uebergang in die viel schlechter leitende andere Säure kleinere und schwankende Zahlen bedingt hatte. Auch macht sich noch immer während der Messung selbst eine auf dieselbe Ursache zurückzuführende Abnahme der Constanten geltend (s. w. u.).

1) Ber. **10**, 1347. 1877.

Tab. 13. Rhodanessigsäure, $CH^2(SCN)COOH$.

$\mu_\infty = 362$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	91.4	25.25	0.267
64	122.0	33.71	0.268
128	156.6	43.3	0.258
256	197.4	54.5	0.255
512	239.0	66.0	0.250
1024	277.8	76.7	0.247

$K = 0.265$

Sowohl Cyan wie Rhodan wirkt stärker als Chlor; die Constanten der Chlor-, Rhodan- und Cyanessigsäure sind 0.155, 0.265 und 0.370. Besonders auffällig erscheint die geringere Wirkung des Rhodans dem Cyan gegenüber; der Eintritt des negativen Schwefelatoms wirkt schwächend. Eine Erklärung für diesen Umstand kann darin gesucht werden, dass in der Rhodanessigsäure das Cyan nicht mehr unmittelbar mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht und seine Wirkung daher nur in geschwächtem Maasse geltend machen kann.

Die Rhodanessigsäure geht durch Wasseraufnahme sehr leicht in die Carbaminthioglycolsäure[1]), $CH^2(S.CO.NH^2)COOH$ über. Ich erhielt reichliche Mengen derselben durch Eindampfen der mit etwas Salzsäure versetzten Mutterlaugen von der Darstellung der Rhodanessigsäure und vielfaches Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol.

Tab. 14. Carbaminthioglycolsäure, $CH^2(S.CO.NH^2).COOH$.

$\mu_\infty = 360$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	15.59	4.34	0.0246
16	22.00	6.12	0.0250
32	30.49	8.48	0.0246
64	42.60	11.84	0.0249
128	58.36	16.29	0.0248
256	79.38	22.04	0.0243
512	106.0	29.55	0.0243
1024	136.8	38.10	(0.0232)

$K = 0.0246$

Durch die Aufnahme der Elemente des Wassers ist die Rhodan-

1) Nencki, Journ. f. pr. Ch. **16**, 11. 1877; Claesson, Ber. **10**, 1350. 1877.

essigsäure in eine weit schwächere Substanz übergegangen, was wohl wesentlich durch die Umwandlung des negativen Cyans in das basische, oder doch mindestens indifferente Carbamid bedingt ist. Immerhin wirkt das negative Schwefelatom aus grösserer Nähe acidificirend auf das Carboxyl, dass die Säure noch eine vierzehnmal grössere Constante besitzt, als ihre Muttersubstanz, die Essigsäure.

Um ein Bild von der Geschwindigkeit zu erhalten, mit welcher sich Rhodanessigsäure in Carbaminthioglycolsäure umwandelt, habe ich die Lösung, deren Leitfähigkeit Tab. 13 verzeichnet ist, nach fünftägigem Stehen bei Zimmertemperatur wieder gemessen.

Tab. 13a. Rhodanessigsäure, ältere Lösung.

32	34.5
64	48.8
128	66.5
256	89.7
512	119.4
1024	155.0

Wie man aus dem Vergleich dieser Zahlen mit denen der beiden vorstehenden Tabellen ersieht, schreitet die Umwandlung schon in verdünnter Lösung und bei Zimmertemperatur schnell vor; es haben sich hier mindestens 90 % Carbaminthioglycolsäure gebildet. Ich zweifle nicht, dass auch dieser Vorgang durch die Gegenwart fremder Säuren nach Maassgabe ihrer Affinitätscoefficienten beschleunigt werden wird.

Isomer mit der Rhodanessigsäure ist endlich die »Senfölessigsäure« von Volhard[1]), welche ich durch Einwirkung von Salzsäure auf Sulfhydantoin gewann. Die Substanz mit dem culinarischen Namen besitzt kaum saure Eigenschaften, denn sie erhöht das Leitvermögen des Wassers nur in geringem Grade. Ich beobachtete:

Tab. 15. Senfölessigsäure, $C^3H^3O^2SN$.

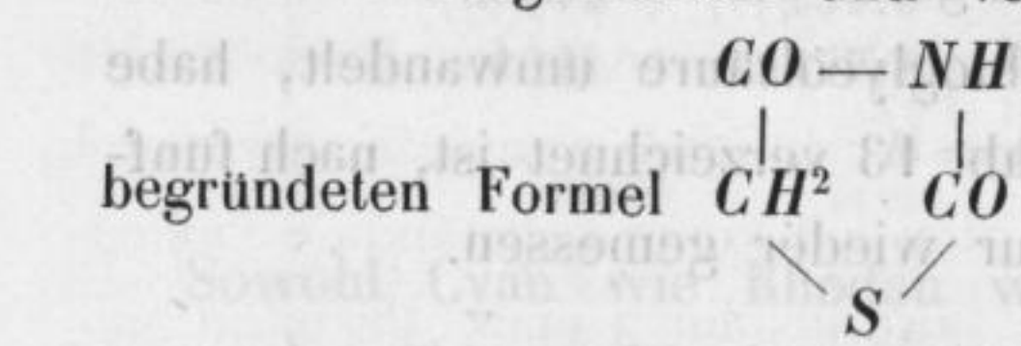
$\mu_\infty = 360.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	0.505	0.140	0.000024
16	0.734	0.204	0.000025
32	0.995	0.277	0.000023

$K = 0.000024$

1) Journ. f. pr. Ch. 9, 6. 1874.

Die Constante ist noch fast achtzigmal kleiner, als die der Essigsäure. Der gefundene Werth kann natürlich nur annähernde Geltung haben, da die Leitfähigkeit des Lösungswassers, sowie minimale Verunreinigungen so kleine Werthe in hohem Maasse beeinflussen. Er zeigt indessen mit Sicherheit, dass der fragliche Stoff keine eigentliche Säure ist, und spricht daher durchaus zu Gunsten der von Liebermann aufgestellten und von Hantzsch[1]) neuerdings eingehend begründeten Formel



eines Dioxythiazols; die schwach sauren Eigenschaften sind dem Imidwasserstoff zuzuschreiben.

Durch Destilliren von Essigsäure mit Schwefelphosphor und mehrmaliges Rectificiren des Productes konnte ich Thiacetsäure nicht in reinem Zustande gewinnen, da sie sich nicht vollständig von einem Gehalt an Essigsäure befreien liess. Wohl aber gelang dies, als die Säure mehrfach mit kleinen Mengen Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, ausgeschüttelt wurde[2]). Die Leitfähigkeit wurde grösser und bald constant.

Tab. 16. Thiacetsäure, $CH^3.COSH$.

$\mu_\infty = 365$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	30.08	8.24	0.0462
32	42.05	11.53	0.0470
64	58.46	16.04	0.0478
128	79.84	21.90	0.0480
256	105.8	29.02	0.0464
512	139.1	38.20	0.0460
1024	176.8	48.50	0.0446

$K = 0.0469$

Der Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel im Hydroxyl hat, wie zu erwarten war, eine erhebliche Steigerung der sauren Eigenschaften zu Wege gebracht; die Constante ist von 0.00180 auf 0.0469, also um das 26fache gewachsen. Indessen wirkt selbst von dieser günstigen Stelle aus der Schwefel noch lange nicht so stark, wie

1) Ber. **20**, 3129. 1887.

2) Auf dies Hilfsmittel machte mich Dr. J. Wagner aufmerksam.

Chlor vom zweiten Kohlenstoffatom aus wirkt; die Constante der Monochloressigsäure, 0.155, ist noch dreimal grösser, als die der Thiacetsäure.

Weit geringer ist, wie erwartet werden darf, der Einfluss, welchen der Schwefel vom zweiten Kohlenstoffatom aus geltend macht. Thioglycolsäure wurde nach den Angaben von Claesson[1]) durch Eintragen von Monochloressigsäure in 2 Mol. Kaliumhydrosulfid, Eindampfen, Ausziehen mit starkem Alkohol, Zersetzen des Rückstandes der Alkohollösung mit unzureichender verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Man hat keine vollständige Sicherheit, dass man auf diesem Wege ein absolut reines Präparat gewinnt; insbesondere wird ein geringer Gehalt an Thiodiglycolsäure schwer ganz zu vermeiden sein. Doch leitet glücklicherweise diese Säure ziemlich ebenso (etwas stärker) wie Thioglycolsäure, so dass dadurch die Constante nicht erheblich beeinflusst werden kann.

Tab. 17. Thioglycolsäure, $CH^2(SH).COOH$.

$\mu_\infty = 360.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	20.94	5.82	0.0225
32	29.38	8.16	0.0226
64	40.70	11.30	0.0225
128	55.94	15.54	0.0224
256	75.90	21.08	0.0220
512	101.3	28.15	0.0215
1024	132.7	36.90	0.0211

$K = 0.0225$

Die äussersten Werthe der Constanten sind um etwa 6% verschieden. Da die Substanz durch freien Sauerstoff oxydirt wird, was unter dem Einfluss der platinirten Elektroden besonders leicht erfolgt, so halte ich die ersten Werthe, die unmittelbar nach der Zusammenstellung des Apparates erhalten wurden, für die sichersten.

Die Zahl 0.0225 übertrifft bei weitem die der Essigsäure, 0.00180; sie ist zwölfmal grösser. Ebenso ist sie höher als die der Glycolsäure, welche statt des Schwefels ein Atom Sauerstoff enthält, und deren Constante (s. w. u.) 0.0170, 1.4 mal weniger beträgt.

1) L. A. **187**, 113. 1877.

Dagegen ist sie kleiner als die Constante 0.0469 der Thiacetsäure; sie beträgt annähernd die Hälfte derselben.

Beim Vergleich der Thioglycolsäure mit der Carbaminthioglycolsäure, $CH^2(SCONH^2)COOH$, findet man, dass der Ersatz des Wasserstoffs durch Carbamid, $CONH^2$, die Constante nur wenig geändert hat; der Unterschied zwischen 0.0242 und 0.0225 ist nicht erheblich. Somit wären dem Wasserstoff und dem Carbamid annähernd gleiche basische Eigenschaften zuzuschreiben.

10. Oxyessigsäure und ihre Abkömmlinge. Wie schon früher gefunden wurde, leitet Glycolsäure bedeutend besser, als Essigsäure. Neuere Messungen gaben:

Tab. 18. Glycolsäure, $CH^2OH.COOH$.

$\mu_\infty = 363$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	24.79	6.83	0.0151
64	34.35	9.46	0.0154
128	47.50	13.09	0.0154
256	64.78	17.85	0.0152
512	88.00	24.25	0.0152
1024	116.7	32.20	0.0149

$K = 0.0152$

Das Verhältniss gegen Essigsäure ($K = 0.00180$) ist 8 : 1.

Wird der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkoholradicale ersetzt, so resultiren Säuren, welche auffälliger Weise stärker sind, als die Glycolsäure selbst. Ich berechne hier meine älteren Messungen an Methyl- und Aethylglycolsäure.

Tab. 19*. Methylglycolsäure, $CH^2(OCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 358$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	25.3	7.07	0.0336
32	35.2	9.83	0.0336
64	48.6	13.53	0.0331
128	65.5	18.30	0.0321
256	88.1	24.60	0.0314
512	117	32.7	0.0310
1024	151	42.2	0.0301

$K = 0.0335$

In Rücksicht auf die mehrfach erwähnte Fehlerquelle ist $K = 0.0335$ gesetzt worden; der Werth ist annähernd doppelt so gross, wie der der Glycolsäure.

Tab. 20*. Aethylglycolsäure, $CH^2(OC^2H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	21.1	5.93	0.0234
32	29.5	8.29	0.0234
64	40.9	11.49	0.0229
128	56.0	15.75	0.0230
256	76.3	21.44	0.0229
512	103	29.0	0.0231
1024	134	37.7	0.0223

$K = 0.0234$

Auch Aethyl verstärkt die Glycolsäure, wenn auch weniger als Methyl; das Verhältniss ist 1.5. Zwischen Aethyl- und Methylglycolsäure besteht das Verhältniss 1.43, ziemlich nahe dem zwischen Propion- und Essigsäure, 1.35.

Phenyl an derselben Stelle bringt wegen seines negativen Charakters eine weit stärkere Zunahme der Constanten hervor. Neuere Messungen gaben:

Tab. 21. Phenylglycolsäure, $CH^2(OC^6H^5)COOH$.

$\mu_\infty = 353$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	51.20	14.51	0.0770
64	69.48	19.70	0.0756
128	94.20	26.70	0.0761
256	124.6	35.33	0.0754
512	160.7	45.55	0.0745
1024	202.2	57.30	0.0751

$K = 0.0756$

Die Constante ist fünfmal grösser, als die der Glycolsäure.

Eine weitere Vermehrung der Zahl tritt ein, wenn negative Radicale in das Phenyl eingeführt werden. Ich habe nach den Angaben von Fritzsche[1]) durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit

1) Journ. f. pr. Ch. **20**, 283. 1879.

Ortho-, resp. Paranitrophenol und 2 Mol. concentrirter Kalilauge die entsprechenden Nitrophenylglycolsäuren dargestellt, wobei zu erwähnen ist, dass man die besten Ausbeuten erhält, wenn man concentrirte Kalilauge in berechneter Menge auf einmal zu dem geschmolzenen Gemenge von Monochloressigsäure und Phenol hinzufügt; unter heftigem Aufkochen vollzieht sich dann die Reaction in wenigen Augenblicken. Ein Ueberschuss von Kali ist zu vermeiden.

Tab. 22. *o*-Nitrophenylglycolsäure, $CH^2(OC^6H^4NO^2).COOH$.

$\mu_\infty = 351.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	95.05	27.1	0.158
128	125.9	35.9	0.157
256	162.9	46.5	0.158
512	204.0	58.2	0.158
1024	244.6	69.7	0.157

$K = 0.158$

Die Constante ist auf das Doppelte gegen die der Muttersubstanz erhöht. In der Benzoesäure bedingt der Eintritt des Nitrils in die Orthostellung zum Carboxyl eine unvergleichlich viel stärkere Zunahme (s. w. u.); der geringe Betrag in dem vorliegenden Falle erklärt sich leicht aus der weiteren Entfernung zwischen dem Nitril und dem Säurewasserstoff.

Ebenfalls eine Verstärkung, aber in etwas geringerem Maasse, bewirkt der Eintritt des Nitrils in die Parastellung.

Tab. 23. *p*-Nitrophenylglycolsäure, $CH^2(OC^6H^4NO^2)COOH$.

$\mu_\infty = 351.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	125.6	35.8	0.156
256	161.5	46.1	0.154
512	201.1	57.5	0.152
1024	241.6	69.0	0.150

$K = 0.153$

Die Zahl kommt der der Orthosäure sehr nahe, während bei der Benzoesäure die Substitution in der *o*- und *p*-Stellung sehr bedeutende Verschiedenheiten bedingt. Es ist daraus zu vermuthen, dass bei der Phenylglycolsäure die *o*- und *p*-Stelle des Phenyls in annähernd gleicher Lage oder Entfernung zum Säurewasserstoff sich befinden.

II. Diglycolsäuren. Bei früherer Gelegenheit hatte ich bereits auf die merkwürdige Thatsache hingewiesen, dass die Diglycolsäure besser leitet, als die Thiodiglycolsäure. Durch den gegenwärtig erbrachten Nachweis, dass im Gegensatz hierzu, und in Uebereinstimmung mit naheliegenden Voraussetzungen Thioglycolsäure stärker ist, als Glycolsäure, ist jener Widerspruch noch auffälliger geworden. Ich habe es daher der Mühe werth gehalten, meine früheren Messungen an neuen Präparaten zu wiederholen, habe aber nur eine vollständige Bestätigung derselben erhalten.

Diglycolsäure lässt sich leicht und in fast theoretischer Ausbeute gewinnen, wenn man in eine filtrirte heisse Lösung von 3 Th. Barytkrystallen in 10 Th. Wasser 1 Th. Monochloressigsäure einträgt und das Ganze in gelindem Sieden erhält. Nach einer Viertelstunde beginnt diglycolsaurer Baryt sich als grobkrystallinisches Pulver auszuscheiden und nach zwei Stunden ist die Ausscheidung vollendet. Man lässt erkalten, wäscht das in Wasser nahezu unlösliche Barytsalz gut aus und zersetzt es mit verdünnter Schwefelsäure, von der man einen Ueberschuss vermeidet.

Thiodiglycolsäure gewann ich nach den Angaben von Lovén[1]) aus monochloressigsaurem Natron und Schwefelnatrium.

Tab. 24. Diglycolsäure, $O(CH^2.COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	82.0	23.05	0.108
128	111.0	31.1	0.110
256	145.6	40.9	0.111
512	189.0	53.1	0.128
1024	239.6	67.3	0.135
2048	293.3	82.5	0.190

$K = 0.11$

Entsprechend der zweibasischen Natur der Säure sind die Werthe von K, wie sie gemäss der für binäre Elektrolyte gültigen Formel berechnet sind, nicht constant, sondern sie nehmen erst langsam und dann schneller zu. Die Ursache davon ist, dass zweibasische Säuren zunächst allerdings binär elektrolysirt werden; sie zerfallen nach dem

1) Ber. 17, 2818. 1884.

Schema $H \mid HA''$; bei steigender Dissociation aber beginnt auch die Theilmolekel HR'' ihrerseits zu zerfallen und sich an der Dissociation zu betheiligen. Es handelt sich also in diesen Fällen nicht sowohl um ternäre Elektrolyten, für welche die Dissociationsformel $\frac{p^3}{P} =$ const. oder $\frac{m^3}{(1-m)v^2} =$ const. gültig wäre (in der That stimmt auch diese Formel keineswegs mit den Beobachtungen), sondern um die Superposition zweier binärer Dissociationen, welche dadurch besonders verwickelt werden, dass die Gesammtmenge des zweiten sich dissociirenden Stoffes eine Function des Dissociationszustandes des ersten ist, welcher Dissociationszustand seinerseits wieder von dem des zweiten Stoffes beeinflusst wird. Ich habe die rechnerische Erörterung dieses Falles zur Zeit nicht vorgenommen, weil die auf Grund der einfachen Formel möglichen Schätzungen für den zunächst vorliegenden Zweck genügen.

Darnach ist für die erste Stufe der Dissociation der Diglycolsäure die Constante auf rund 0.10 zu schätzen.

Tab. 25. Thiodiglycolsäure, $S(CH^2COOH)^2$.

$\mu_\infty = 358.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	41.9	11.70	0.0485
64	58.2	16.17	0.0488
128	80.1	22.38	0.0504
256	108.6	30.40	0.0518
512	145.0	40.5	0.0538
1024	190.0	53.2	0.0592
2048	243.6	67.8	0.0698

$K = 0.048$

Das Anwachsen von K macht sich hier wie bei der Diglycolsäure in erheblicher Weise erst geltend, nachdem die Leitfähigkeit etwa die Hälfte ihres Maximalwerthes erreicht hat. Die Constante ist annähernd halb so gross, wie die der Diglycolsäure.

Da Schwefel im Allgemeinen negativer wirkt, als Sauerstoff, und da insbesondere Thioglycolsäure stärker ist, als Glycolsäure, so ist der gefundene Thatbestand sehr merkwürdig. Man kann kaum die Vermuthung abweisen, dass die Ursache in vorhandenen räumlichen Verhältnissen liegt. Die beiden Carboxyle in den besprochenen

Säuren beeinflussen einander nämlich sehr merklich; die Constante der Diglycolsäure ist sechs bis siebenmal grösser, als die der Glycolsäure, andererseits übertrifft die der Thiodiglycolsäure noch um etwas mehr als das doppelte die der Thioglycolsäure. Dass in beiden Fällen der gegenseitige Einfluss aber so verschieden ist, lässt vermuthen, dass die beiden Essigsäurereste und somit ihre Carboxyle durch das Sauerstoffatom in grössere Nähe gezwungen werden, als durch das Schwefelatom, dass an letzterem somit die in Frage kommenden Verbindungspunkte weiter auseinander liegen, als bei ersterem.

Führt man noch ein weiteres Schwefelatom ein, wie es in der Dithiodiglycolsäure vorhanden ist, so wird die Wirkung eine doppelte sein. Einerseits werden die beiden Carboxyle noch weiter von einander entfernt, und die Säure wird dadurch geschwächt. Andererseits aber bedingt die Vermehrung des negativen Schwefels wieder eine Stärkung. Nun ist schon in der Thioglycolsäure die gegenseitige Einwirkung beider Carboxyle nicht mehr sehr gross (auf gleiche Aequivalente bezogen sind die Leitfähigkeiten fast gleich); es lässt sich also erwarten, dass der zweite Einfluss überwiegen wird, wie es auch die Messung ergab.

Ich stellte Dithiodiglycolsäure nach den Angaben von Claesson[1]) durch Behandeln einer Lösung von thioglycolsaurem Natron mit Jod her. Da hierbei eine der entstehenden Dithiodiglycolsäure äquivalente Menge Jodwasserstoff entsteht, so unterliess ich vor dem Ausschütteln mit Aether jeden weiteren Säurezusatz. Man verliert dadurch allerdings etwas Substanz, gewinnt diese aber alsbald völlig frei von fremden Säuren.

Tab. 26. Dithiodiglycolsäure, $S^2(CH^2COOH)^2$.

$\mu_\infty = 358.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	49.3	13.70	0.0680
64	67.9	18.85	0.0685
128	92.9	25.81	0.0702
256	125.5	34.9	0.0731
512	164.9	45.8	0.0756
1024	215.6	59.9	0.0874
2048	272.9	75.8	0.1158

$K = 0.065$

1) Ber. 14, 410. 1881.

Die Constante ist gegen die der Thioglycolsäure etwas in die Höhe gegangen, doch nicht sehr erheblich. Es trägt somit in der That die Stärkung durch das zweite Schwefelatom mehr aus, als die Schwächung durch die grössere Entfernung der Carboxyle.

An die Glycolsäure schliesst sich endlich noch die Glyoxalsäure, *CHO.COOH*, von der ich meine älteren Messungen berechnen muss, da ich den Stoff eben nicht zur Verfügung habe.

Tab. 27*. Glyoxalsäure, *CHO.COOH*.

$\mu_\infty = 361$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	30.2	8.34	0.0474
32	41.7	11.55	0.0472
64	57.3	15.88	0.0469
128	77.8	21.56	0.0464
256	104	28.7	0.0452
512	136	37.7	0.0446
1024	174	48.2	0.0438

$K = 0.0474$

Bei höheren Verdünnungen zeigt sich wieder die durch die Unreinheit des früher benutzten Wassers bedingte Abnahme der Constanten, und die ersten Werthe sind als die zuverlässigsten anzusehen.

Es ist schon früher betont worden, dass die Leitfähigkeit gering erscheint. Die Constanten sind: Essigsäure = 0.00180, Glycolsäure = 0.152, Glyoxalsäure = 0.474. Während also das erste Hydroxyl eine Verstärkung auf das achtfache hervorgerufen hat, rührt von dem zweiten nur mehr eine Verstärkung wie 1 : 3.1 her. Indessen ist dies Verhältniss dem der Essigsäure, Mono- und Dichloressigsäure 1 : 86 und 1 : 33 ähnlich; in beiden Fällen beeinträchtigt der vorhandene Substituent deutlich die Wirkung des neu eintretenden. In dem vorliegenden Falle ist es zudem noch zweifelhaft, ob die wässerige Glyoxalsäure Dioxyessigsäure, $CH(OH)^2COOH$ ist, oder ihr Anhydrid *CHO.COOH*, wiewohl ich ersteres für wahrscheinlicher halte.

12. Abkömmlinge der Amidoessigsäure. Aus der Amidoessigsäure, welche nicht mehr eine Säure genannt werden kann, entstehen durch den Ersatz des Amidwasserstoffs durch negativere Radicale wohl charakterisirte Säuren. Schon der Eintritt einer Phenyl-

gruppe bringt diese Wirkung hervor. Ich stellte mir Phenylamidoessigsäure durch Zusammenschmelzen von Monochloressigsäure mit Anilin, Ausfällen mit einer bemessenen Menge Salzsäure und vielfaches Umkrystallisiren dar.

Tab. 28. Phenylamidoessigsäure, $CH^2(NHC^6H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 350.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	12.30	3.52	0.00401
64	17.00	4.84	0.00385
128	23.46	6.70	0.00376
256	32.96	9.40	0.00381
512	46.32	13.24	0.00395
1024	63.53	18.15	0.00393

$K = 0.00390$

Das positivere Amid ist durch das negative Phenyl nicht nur compensirt, sondern sogar übercompensirt worden, denn die Anilidoessigsäure ist stärker, als ihre Muttersubstanz ($K = 0.00180$).

Noch erheblicher ist die negative Wirkung des Benzoyls an derselben Stelle, in der Hippursäure. Von diesem Stoffe stand mir eine besonders interessante Probe zur Verfügung. In der von O. L. Erdmann hinterlassenen, gegenwärtig an mein Institut übergegangenen Präparatensammlung fand sich nämlich ein Originalspecimen aus der Untersuchung von Erdmann und Marchand[1]) über die Umwandlung der Zimmtsäure in Hippursäure beim Durchgang durch den menschlichen Organismus; auf dem Glase sind neben Marchand die sämmtlichen übrigen Autoren der in schönen schneeweissen Krystallen erhaltenen Substanz verzeichnet.

Tab. 29. Hippursäure, $CH^2(NHCOC^6H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 350.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	28.2	8.07	0.0221
64	39.4	11.23	0.0222
128	54.3	15.51	0.0222
256	74.0	21.15	0.0222
512	99.8	28.66	0.0225
1024	131.1	37.51	0.0220

$K = 0.0222$

1) J. pr. Ch. **26**, 491. 1842.

Ich habe mich durch den Vergleich mit gewöhnlicher Hippursäure überzeugt, dass die untersuchte Probe kein abweichendes Leitvermögen aufwies. Die Constante ist weit grösser, als die der Essigsäure und der Anilidoessigsäure; das Verhältniss zur ersteren ist 12.3.

Die der Hippursäure analoge Acetursäure, $CH^3.CO.NHCH^2.COOH$, leitet, wie schon früher bemerkt, etwas besser, als Hippursäure, obwohl Essigsäure schwächer ist, als Benzoesäure. Die Berechnung der älteren Messungen nach der Dissociationsformel zeigt, dass das Verhalten nicht etwa durch Unreinheit der untersuchten, von mir selbst hergestellten Probe bedingt ist; die Grösse k zeigt sich zunächst völlig constant und nimmt erst bei grösserer Verdünnung infolge des unreinen Wassers ab.

Tab. 30*. Acetursäure, $C^2H^3ONHCH^2.COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	20.9	5.89	0.0230
32	29.2	8.22	0.0230
64	40.5	11.40	0.0230
128	55.6	15.67	0.0228
256	75.4	21.25	0.0225
512	101	28.5	0.0222
1024	133	37.5	0.0220

$K = 0.0230$

Eine bedeutend erheblichere Verstärkung wird endlich bewirkt, wenn die beiden Amidwasserstoffatome des Glycocolls durch den Phtalsäurerest ersetzt werden. Ich stellte nach den Angaben von Drechsel[1]) die Phtalamidoessigsäure durch Erhitzen von Glycocoll mit Phtalsäureanhydrid her; sie ergab:

Tab. 31. Phtalamidoessigsäure, $C^6H^4C^2O^2NCH^2COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	27.6	22.1	0.098
128	104.2	29.7	0.098
256	140.0	39.7	0.102
512	178.5	50.6	0.101
1024	220.9	62.4	0.101

$K = 0.100$

1) Journ. f. pr. Chemie **27**, 418. 1883.

Dieser Abkömmling der indifferenten Amidoessigsäure gehört, wie man sieht, zu den stärkeren Säuren; die Constante nähert sich der der Monochloressigsäure, 0.15.

13. Abkömmlinge der Propionsäure. Neuere Messungen an Milchsäure ergaben:

Tab. 32. Milchsäure, $CH^3 . CH(OH) . COOH$.

$\mu_\infty = 358.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	11.67	3.263	0.0137
16	16.46	4.601	0.0139
32	23.11	6.46	0.0139
64	32.21	9.00	0.0139
128	44.47	12.37	0.0137
256	60.23	16.80	0.0133
512	82.20	22.96	0.0134
1024	109.7	30.93	0.0135

$K = 0.0138$

Das Verhältniss gegen Propionsäure ist 1 : 10, etwas grösser, als das zwischen Essigsäure und Glycolsäure 1 : 7.5.

Tab. 33*. β-Oxypropionsäure, $CH^2(OH) . CH^2 . COOH$.

$\mu_\infty = 358.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	7.88	2.20	0.00309
32	11.10	3.10	0.00310
64	15.7	4.39	0.00315
128	21.9	6.12	0.00311
256	30.5	8.53	0.00311
512	42.3	11.81	0.00309
1024	57.8	16.15	0.00304

$K = 0.00311$

Der geringere Einfluss des Hydroxyls von der β-Stellung aus tritt in den Constanten deutlich zu Tage; wir haben

Propionsäure	0.00134
α-Oxypropionsäure	0.0138
β-Propionsäure	0.00311

Auch für die Glycerinsäure lassen sich die älteren Messungen noch gut verwerthen; sie geben:

Tab. 34*. Glycerinsäure, $CH^2OH.CHOH.COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	20.9	5.86	0.0228
32	29.2	8.20	0.0229
64	40.5	11.35	0.0227
128	55.8	15.64	0.0227
256	76.0	21.30	0.0225
512	102	28.6	0.0224
1024	135	37.9	0.0226

$K = 0.0228$

Die Aenderung, welche die Milchsäure beim Uebergang in Glycerinsäure erfährt, ist analog der zwischen Propion- und β-Oxypropionsäure. Die Verhältnisse sind in beiden Fällen 1 : 1.7 und 1 : 2.3. Ebenso wie bei den Chloressigsäuren wirkt das in zweiter Linie eintretende Radical etwas schwächer, als wenn es allein vorhanden ist, doch sind die verhältnissmässigen Einflüsse beidenfalls von gleicher Grössenordnung.

Die an beide eben besprochenen Stoffe sich anschliessende Brenztraubensäure habe ich zwar untersucht, aber ohne ein anderes Ergebniss, als dass gegenwärtig kein Verfahren bekannt ist, nach welchem man reine Brenztraubensäure erhalten kann. Alle Proben, die ich theils kaufte, theils selbst darstellte oder darstellen liess, gaben mit der Verdünnung abnehmende Constanten, erwiesen sich somit als Gemenge. Wiederholte Destillationen änderten zwar die Leitfähigkeit, ergaben aber keine bessere Constanz; eine Reinigung durch Salze ist gleichfalls ausgeschlossen. Der ungefähre Werth der Constanten lag bei 0.3. Im Anschluss an die analoge Glyoxalsäure wäre ein viel kleinerer Werth, 0.04 bis 0.045 zu erwarten. Eine sehr grosse Leitfähigkeit muss dagegen der von Brenztraubensäure durch ein Minus der Elemente des Wassers verschiedenen Propiolsäure, $CH \equiv C.COOH$, zukommen, deren Entstehung aus jener oder gleichzeitig mit derselben aus Weinsäure unter Abspaltung von Wasser (ev. neben Kohlensäure) keineswegs unwahrscheinlich ist und von der eine relativ geringe Beimengung eine bedeutende Er-

höhung der Leitfähigkeit bedingen würde. Neben dieser Möglichkeit ist aber immerhin noch die andere zu erwägen, dass die Brenztraubensäure $CH^3.CO.COOH$ auch in wässeriger Lösung nicht in die α-Dioxypropionsäure, $CH^3C(OH)^2COOH$, übergeht, und somit auch nicht die entsprechende Leitfähigkeit aufweist.

Analog der Brenztraubensäure ist die Lävulinsäure, $CH^3.CO.CH^2.CH^2.COOH$. Ich untersuchte eine Probe in grossen wasserklaren Krystallen (von Th. Schuchardt bezogen), welche folgende Werthe ergab:

Tab. 35. Lävulinsäure, $C^4H^7O.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	7.00	1.99	0.00253
32	9.92	2.82	0.00256
64	13.92	3.96	0.00255
128	19.52	5.54	0.00254
256	27.17	7.72	0.00253
512	37.92	10.76	0.00254
1024	52.51	14.94	0.00256

$K = 0.00255$

Der Eintritt des Acetyls in die β-Stelle hat die Propionsäure im Verhältniss 1 : 1.9 stärker gemacht. Im Vergleich mit der Glyoxal- und Brenztraubensäure ist die Wirkung der Carbonylgruppe äusserst geringfügig geworden, denn die Muttersubstanz, die normale Capronsäure, leitet höchstens zweimal schlechter, als Lävulinsäure, während das Verhältniss zwischen Essig- und Glyoxalsäure 1 : 26 ist. Es ist dies ein neues Beispiel für den Einfluss der näheren oder entfernteren Stellung des substituirenden Radicals.

Eine gleiche Erscheinung zeigt sich, wie schon früher hervorgehoben wurde, an den halogensubstituirten Propionsäuren. Beim Versuch, aus meinen früheren Messungen an der α-Brompropionsäure die entsprechende Constante zu berechnen, ergab sich mit Evidenz die schon damals wegen der Selbstzersetzung beim Destilliren vermuthete unzulängliche Reinheit der Substanz. Ich verzichte daher auf die Wiedergabe der Rechnungen; man wird sicher nicht weit fehlgehen, wenn man annähernd die für Bromessigsäure gefundene Constante 0.138 oder einen etwas kleineren Werth als für die α-Brompropionsäure giltig annimmt.

Dagegen ergab sich bei der leicht rein zu erhaltenden β-Jodpropionsäure eine genügende Uebereinstimmung der Constanten bei grösserer Concentration, so dass ich meine älteren Messungen beibehielt. Bei grösserer Verdünnung nehmen die Constanten wie gewöhnlich ab.

Tab. 36*. β-Jodpropionsäure, $CH^2J.CH^2.COOH$.

$\mu_\infty = 358$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	13.3	3.72	0.0090
32	18.6	5.20	0.0089
64	25.9	7.24	0.0088
128	35.9	10.03	0.0088
256	49.3	13.76	0.0086
512	67.3	18.80	0.0085
1024	90.7	25.34	0.0084

$K = 0.0090$

Die geringe Wirkung des Jods von der β-Stelle aus ist offenbar, die Constante hat nur den 6.5fachen Werth angenommen, statt des 60 bis 80fachen, den das Jod von der α-Stelle aus bewirkt hätte.

Für Trichlormilchsäure (aus Chloral und Blausäure; das Präparat stammte von Schuchardt) endlich erhielt ich:

Tab. 37. Trichlormilchsäure, $CCl^3.CH(OH)COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	115.1	32.3	0.482
64	149.9	41.8	0.470
128	187.0	52.6	0.456
256	238.4	64.2	0.453
512	266.0	75.7	0.461
1024	302.2	84.9	0.466

$K = 0.465$

Gegenüber der Milchsäure ($K = 0.0138$) ist die Constante durch die drei in β-Stellung eingetretenen Chloratome auf den 33.7fachen Werth gestiegen. In der Essigsäure bewirken drei Chloratome am α-Kohlenstoff eine Vermehrung wie 1 : 67 000. Der Unterschied infolge der näheren und entfernteren Substitution ist enorm.

Nimmt man an, dass die drei Chloratome der Trichlormilchsäure

in je gleichem Verhältniss die Constante beeinflussen, so käme auf ein Chloratom eine Wirkung gleich $\sqrt[3]{33.7} = 3.2$; um so viel müsste die Monochlormilchsäure stärker sein, als die Milchsäure. Indessen ist diese Annahme unrichtig; der Einfluss des ersten Chloratoms ist bedeutend grösser, als der des zweiten und dritten. Aus den Verhältnissen an den Chloressigsäuren lässt sich leicht berechnen, dass er sehr nahe doppelt so gross ist, wie die dritte Wurzel aus der Verhältnisszahl zwischen Essig- und Trichloressigsäure. Somit wäre zu erwarten, dass die Monochlormilchsäure eine etwa 6.4 mal grössere Constante haben wird, als die Milchsäure. Dasselbe Verhältniss (1 : 6.7) besteht zwischen den analogen Stoffen Propionsäure und β-Jodpropionsäure.

14. Abkömmlinge höherer Fettsäuren. Eine von Kahlbaum bezogene Trichlorbuttersäure gab:

Tab. 38. Trichlorbuttersäure, $C^3H^4Cl^3.COOH$.

$\mu_\infty = 352.$

v	μ	m
32	288.5	82.0
64	308.7	87.7
128	322.8	91.7
256	333.3	94.8
512	339.7	96.5
1024	343.1	97.5

$K = 10$

Die Säure leitet sehr gut; ihre Leitfähigkeit steht der der Trichloressigsäure ziemlich nahe und ist so hoch, dass eine sichere Berechnung der Constanten nicht mehr möglich ist; ihr Werth wird auf etwa 10 fallen, während der der Trichloressigsäure etwa 120 ist. Daraus geht hervor, dass die drei Chloratome jedenfalls eine zum Carboxyl möglichst nahe Stellung einnehmen.

Für die Constitution der vorliegenden, aus Butylchloral, resp. Aldehyd gewonnenen Säure wurde früher die Formel $CH^3.CCl^2.CHCl.COOH$ angenommen[1]). Gegenwärtig ist durch Untersuchungen von mehreren Seiten[2]) erwiesen, dass diese Annahme falsch ist; in Ueber-

1) Beilstein's Handb., erste Aufl. 1, 269.

2) z. B. Lieben und Zeisel, Monatsh. 4, 536. 1883.

einstimmung mit den Ergebnissen der obigen Messungen muss man der Substanz die Formel $CH^3CHCl.CCl^2.COOH$ zuschreiben. Denn ein Chloratom in der α-Stelle und zwei in der β-Stelle würden die Constante der Buttersäure, 0.0015, auf etwa $0.0015 \times 80 \times 3 \quad 2 = 0.7$ bringen, während für zwei α- und ein β-Chloratom $0.0015 \times 2860 \times 2 = 8.6$ sich schätzen lässt. Der Unterschied beider Zahlen ist gross genug, um trotz der Unsicherheit der Schätzung, die vielleicht bis zu 50 Proc. der Werthe geht, jeden Zweifel auszuschliessen, dass nur die zweite Annahme den Messungen entspricht, welche $K = 10$ gegeben haben.

Käufliche Oxyisobuttersäure, mehrfach aus Aether umkrystallisirt, ergab folgende Zahlen:

Tab. 39. Oxyisobuttersäure, $(CH^3)^2CH(OH)COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	20.05	5.65	0.0106
64	28.05	7.91	0.0106
128	38.86	10.95	0.0105
256	53.91	15.20	0.0106
512	73.49	20.70	0.0106
1024	99.52	28.05	0.0106

$K = 0.0106$

Die Constante ist etwas kleiner, als die der Milchsäure ($K = 0.0138$), während umgekehrt Propionsäure eine etwas kleinere Constante als Isobuttersäure hat. Es macht sich im gegenwärtigen Falle wahrscheinlich ein Einfluss der beiden Methylgruppen auf das Hydroxyl geltend, welcher dessen Einwirkung auf das Carboxyl hemmt.

Die in meiner früheren Abhandlung gefundene Kreuzung der Curven für Milchsäure und Oxyisobuttersäure findet thatsächlich nicht statt, und war, wie ich auch seinerzeit vermuthete, durch unzulängliche Reinheit der letzteren veranlasst. Auch bei meinen jetzigen Messungen erhielt ich zunächst ähnliche Werthe, wie früher. Dieselben ergaben aber die Constante stark abnehmend und wiesen dadurch auf mangelnde Reinheit hin. Durch mehrfaches Umkrystallisiren verminderte sich die Leitfähigkeit zuerst etwas und blieb dann weiterhin unverändert, zum Zeichen, dass die Verunreinigung beseitigt war; gleichzeitig verschwand die Veränderlichkeit der Werthe für K. Es

ist dies ein weiteres Beispiel dafür, dass in dem Verdünnungsgesetz ein ungemein nützliches Kriterium für die Reinheit der untersuchten Stoffe liegt.

In einer schönen Sammlung von Säuren aus Kampher, welche ich der Güte J. Kachler's verdanke, befanden sich die bei der Behandlung der Mutterlaugen von der Darstellung der Kamphersäure mit Salpetersäure erhaltenen nitrirten Capronsäuren. Sie gaben folgende Leitfähigkeiten:

Tab. 40. Mononitrocapronsäure, $C^5H^{10}NO^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	29.90	8.50	0.0123
128	41.56	11.80	0.0123
256	56.66	16.11	0.0121
512	76.62	21.80	0.0119
1024	102.5	29.17	0.0117
2048	135.2	38.45	0.0117

$K = 0.0123$

Die Mononitrocapronsäure leitet 8.5 mal besser, als ihre Muttersubstanz, deren Constante 0.00145 ist. Hält man sich gegenwärtig, dass nach den Erfahrungen in der Benzoesäurereihe die Nitrogruppe eine weit grössere Verstärkung der sauren Eigenschaften bewirkt, als Chlor, Brom oder Jod, und dass andererseits die Halogene in der α-Stellung die Constante auf etwa den 80 fachen Werth erhöhen, so muss man schliessen, dass in der vorliegenden Säure das Nitryl sicher nicht in der α-Stellung, sehr wahrscheinlich aber in der β-Stellung zum Carboxyl steht. Mit letzterem Ergebniss stimmt überein, dass die Constante der β-Jodpropionsäure nur etwa sechsmal grösser ist, als die der Propionsäure; das Verhältniss ist also, wie zu erwarten, etwas kleiner, als bei der Nitrosäure.

Zu demselben Ergebniss ist seinerzeit[1]) J. Kachler aus chemischen Wahrscheinlichkeitsgründen gelangt.

---

1) L. A. **191**, 173. 1878.

Tab. 41. Binitrocapronsäure, $C^5H^9(NO^2)^2.COOH$.

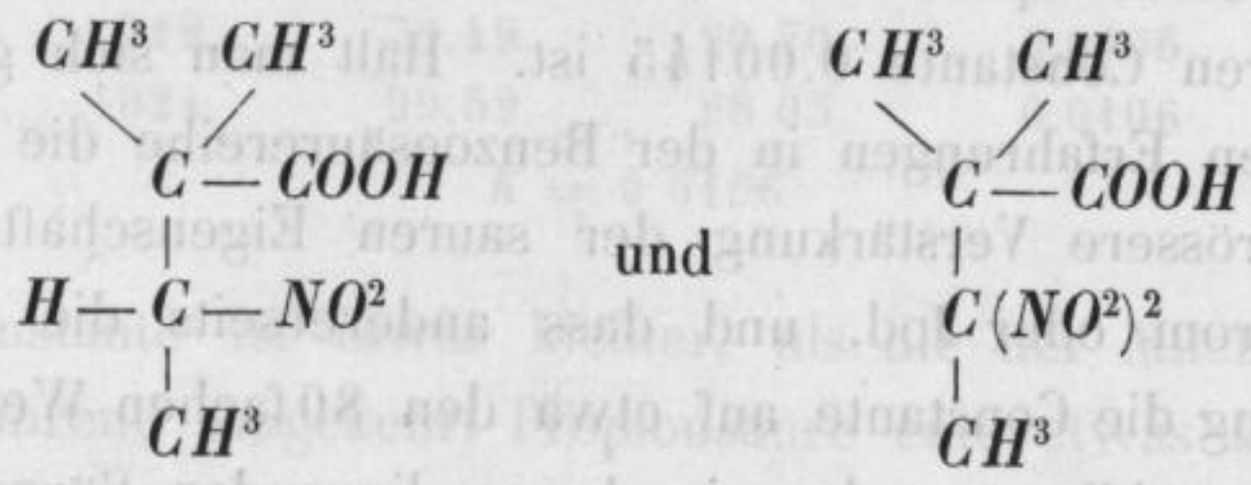
$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	90.77	25.9	0.0707
256	119.6	34.2	0.0694
512	155.2	44.4	0.0692
1024	195.2	55.8	0.0688
2048	236.5	67.6	0.0690

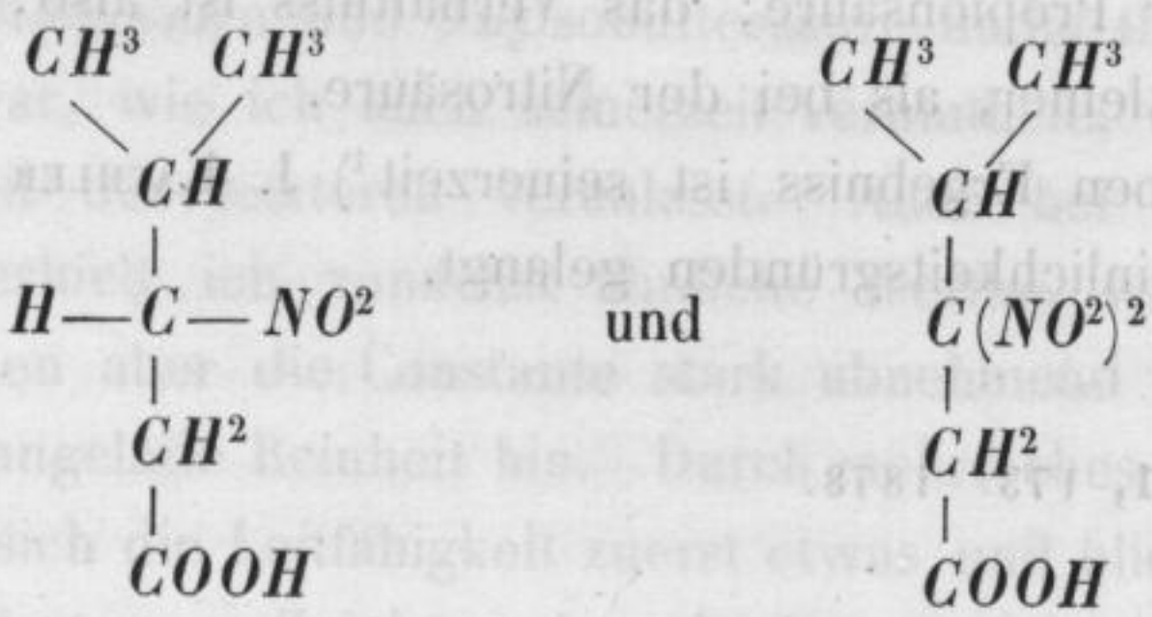
$K = 0.0694$

Dieser gleichfalls von Kachler erhaltene Stoff ergiebt eine 5.6 mal grössere Constante, als die Mononitrosäure. Entsprechend der allgemeinen Erfahrung, dass das zweite an analoger Stelle eintretende Radical eine etwas geringere Aenderung, aber von gleicher Grössenordnung, ergiebt, wie das erste, ist auch die zweite Nitrogruppe der Säure in der β-Stellung zum Carboxyl anzunehmen. Ob es an demselben Kohlenstoffatom sich befindet, wie das erste, lässt sich aus den Zahlen nicht absehen.

Von J. Kachler sind (a. a. O.) als wahrscheinlichste Formeln der beiden Säuren die Ausdrücke



gegeben worden. Sie entsprechen dem Ergebniss, dass beide Nitrogruppen in der β-Stellung stehen und sind somit mit meinen Versuchen in Uebereinstimmung. Ausserdem wäre nur noch die Formulirung



möglich, welche der von Kachler beobachteten glatten Bildung von

Methylisopropylketon gleichfalls Rechnung trägt. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten geben meine Messungen keine Entscheidung.

Ueber die gleichfalls hierhergehörige Lävulinsäure ist bereits oben (S. 29) das Erforderliche mitgetheilt worden.

15. Geometrische Isomerie. Die von van t'Hoff und Le Bel aufgestellte Hypothese von der tetraedrischen Anordnung der vier Valenzen am Kohlenstoffatom hat in neuester Zeit von J. Wislicenus[1]) eine Vertiefung und Erweiterung erfahren, durch welche eine grosse Anzahl bis dahin unverstanden gebliebener Erscheinungen auf die glücklichste Weise als nothwendige oder wahrscheinliche Folgen einfacher und anschaulicher Grundannahmen dargestellt werden konnten. Aus diesen Annahmen lassen sich nun auch in Bezug auf die Unterschiede, welche die Leitfähigkeiten isomerer Verbindungen zeigen müssen, bestimmte Schlüsse ziehen, deren Prüfung an der Erfahrung wieder rückwärts Licht auf die Zweckmässigkeit jener Hypothesen werfen musste.

Ich verdanke der Güte meines verehrten Freundes Wislicenus eine Anzahl von entsprechenden Präparaten, aus deren Untersuchung sich Folgendes ergab:

Tab. 42. Crotonsäure, $\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}$.

$\mu_\infty = 357.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	4.38	1.225	0.00204
16	6.27	1.760	0.00199
32	8.91	2.510	0.00203
64	12.62	3.54	0.00205
128	17.78	4.98	0.00206
256	25.00	7.01	0.00210
512	34.60	9.69	0.00205
1024	47.52	13.32	0.00200

$K = 0.00204$

1) Abh. der Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **24**, 1. 1887.

Tab. 43. Isocrotonsäure, $\begin{matrix} H \\ CH^3 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}$.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	5.897	1.652	0.00347
16	8.205	2.300	0.00338
32	11.27	3.16	0.00332
64	15.51	4.35	0.00309
128	21.33	5.98	0.00297
256	29.29	8.21	0.00287
512	40.39	11.31	0.00282
1024	55.51	15.56	0.00280

$K = 0.00360$

Bekanntlich giebt es bisher kein Mittel, die Isocrotonsäure frei von Crotonsäure darzustellen, indem bei jeder Destillation etwas von der ersteren in die letztere übergeht. Von diesem Umstande rührt die starke Abnahme der Constanten her, die bei reinen Stoffen nicht eintritt und ein charakteristisches Merkmal von Gemengen ist. Die der reinen Isocrotonsäure zukommende Constante muss daher höher, als 0.00347 liegen; vielleicht ist der schätzungsweise angegebene Werth $K = 0.00360$ noch zu niedrig.

Jedenfalls ist Isocrotonsäure merklich stärker, als Crotonsäure. Die Constitution der beiden Stoffe fasst Wislicenus so auf, dass bei der Crotonsäure Methyl und Carboxyl auf derselben Seite, bei der Isocrotonsäure dagegen auf verschiedenen Seiten des von zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen gebildeten Systems sich befinden, wie das die nachstehenden Formeln veranschaulichen:

Crotonsäure $\begin{matrix} H - C - CH^3 \\ \| \\ H - C - COOH \end{matrix}$; Isocrotonsäure $\begin{matrix} CH^3 - C - H \\ \| \\ H - C - COOH \end{matrix}$.

Im ersten Falle stehen sich also Methyl und Carboxyl näher, als im zweiten. Da nun im Allgemeinen Methyl positiver ist, als Wasserstoff, so muss Crotonsäure schwächer sein, als Isocrotonsäure, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

Ein zweites derartiges Beispiel bieten Tiglin- und Angelicasäure. Erstere habe ich von Herzig in Wien erhalten, die zweite von Wislicenus.

Tab. 44. Tiglinsäure, $C^5H^8O^2$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	6.149	1.733	0.000956
64	8.655	2.438	0.000952
128	12.21	3.440	0.000958
256	17.16	4.840	0.000962
512	24.04	6.775	0.000962
1024	33.31	9.390	0.000950

$K = 0.000957$

Tab. 45. Angelicasäure, $C^5H^8O^2$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	13.96	3.94	0.00505
64	19.48	5.48	0.00493
128	27.36	7.71	0.00503
256	37.95	10.69	0.00500
512	52.47	14.80	0.00502
1024	71.88	20.20	0.00499
2048	97.21	27.40	0.00505

$K = 0.00501$

Die beiden Säuren wandeln sich ähnlich wie die beiden Crotonsäuren in einander um, sie stehen also sehr wahrscheinlich in demselben Verhältniss, wie diese beiden. Darnach spricht die grössere Leitfähigkeit der Angelicasäure dafür, dass ihr die Structur

$$\begin{matrix} H \\ CH^3 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} COOH \\ CH^3 \end{matrix}$$

und der Tiglinsäure die Structur

$$\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} COOH \\ CH^3 \end{matrix}$$

zukommt; zu gleicher Ansicht ist auf Grundlage eben abgeschlossener Untersuchungen in seinem Laboratorium J. Wislicenus nach mündlicher Mittheilung gelangt. Indessen fällt eines auf. Der Unterschied zwischen den beiden Crotonsäuren ist nicht gross; das Verhältniss der Constanten ist kleiner als 1 : 2. Dagegen ist das entsprechende Verhältniss bei Angelica- und Tiglinsäure 1 : 5. Während also in den meisten Fällen analoge Constitutionsänderungen gleiche Verdün-

nungsverhältnisse bewirken, findet hier eine starke Abweichung statt. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass in der That die beiden Veränderungen nicht ganz analog sind. Der Schluss wird dadurch unterstützt, dass die Tiglinsäure, wie zu erwarten, etwas schwächer ist, als die homologe, um CH^2 ärmere Crotonsäure, während dagegen die Angelicasäure nicht nur stärker als die Crotonsäure, sondern auch unzweifelhaft stärker, als die Isocrotonsäure ist, selbst wenn deren Constante noch zu klein geschätzt sein sollte.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen bieten sich ungezwungen die räumlichen Vorstellungen dar. Die beiden an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen plansymmetrisch gelagerten Methylgruppen der Angelicasäure kommen sich sozusagen in den Weg und drehen die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome um ihre gemeinsame Axe so gegen einander, dass ihre Schwerpunkte sich näher stehen, als bei freier Lage. Da nun Kohlenstoff ein stark negatives Element ist, so werden dadurch die sauren Eigenschaften gesteigert und die Angelicasäure zeigt demgemäss eine grössere Leitfähigkeit, als nach den Analogieen unmittelbar zu erwarten war.

Einen weiteren Fall ähnlicher Verschiedenheiten bieten die beiden α-Chlorcrotonsäuren dar, von welchen mir Wislicenus gleichfalls Proben gegeben hat. Die Leitfähigkeiten sind:

Tab. 46. α-Chlorcrotonsäure, $C^3H^4Cl.COOH$.

$\mu_\infty = 357.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	35.75	10.01	0.0695
32	49.68	13.92	0.0704
64	68.40	19.20	0.0713
128	92.58	25.97	0.0712
256	123.9	34.76	0.0724
512	161.6	45.32	0.0733
1024	203.7	57.03	0.0739

$K = 0.072$

Tab. 47. α-Isocrotonsäure, $C^3H^4Cl.COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	52.30	14.67	0.158
32	71.58	20.08	0.158
64	96.45	27.04	0.155
128	128.0	35.88	0.157
256	166.0	46.51	0.158
512	208.3	58.42	0.158
1024	250.7	70.16	0.162

$K = 0.158$

Dasselbe Verhältniss, wie bei beiden Crotonsäuren, zeigt sich bei ihren α-Chlorsubstitutionsproducten: die Isoverbindung ist entsprechend der grösseren Entfernung des Methyls stärker, als die normale. Auch ist das Verhältniss der Constanten annähernd das gleiche (1 : 2) in beiden Fällen.

Durch den Eintritt des Chlors sind die Constanten beider Verbindungen erheblich grösser geworden; das Verhältniss ist etwa 1 : 36. Bei der Essigsäure bewirkt eine gleiche Substitution aber eine Vergrösserung wie 1 : 86. Worauf dieser Unterschied beruht, kann ich noch nicht angeben.

Die mir gleichfalls von Wislicenus mitgetheilten β-Chlorcrotonsäuren, deren Formeln

$$\begin{matrix} CH^3 \\ Cl \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Cl \\ CH^3 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}$$

β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure

sind, ergaben mir endlich:

Tab. 48. β-Chlorcrotonsäure.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	16.71	4.68	0.0144
32	23.40	6.55	0.0144
64	32.71	9.17	0.0145
128	45.15	12.66	0.0143
256	62.20	17.43	0.0144
512	84.73	23.72	0.0144
1024	113.4	31.77	0.0143

$K = 0.0144$

Tab. 49. β-Chlorisocrotonsäure.

$\mu_\infty = 357.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	13.52	3.79	0.00934
32	19.02	5.33	0.00939
64	26.69	7.48	0.00946
128	37.15	10.41	0.00945
256	51.52	14.43	0.00951
512	70.72	19.81	0.00956
1024	95.69	26.81	0.00960

$K = 0.00947$

Während alle vorbesprochenen Säuren Verhältnisse zeigten, welche sich mit den Annahmen über ihre räumliche Anordnung in guter Uebereinstimmung befinden, macht sich hier ein Gegensatz geltend. Die β-Chlorisocrotonsäure sollte stärker sein, als die β-Chlorcrotonsäure, ist aber etwas schwächer. Ein Irrthum in der Bestimmung der Constitution beider Stoffe scheint ausgeschlossen zu sein[1]), ebenso habe ich mich durch Untersuchung anderer Proben überzeugt, dass eine Verwechselung der Präparate nicht eingetreten war; es liegt also ein thatsächlicher Widerspruch vor.

Im Uebrigen sind beide Säuren, der β-Stellung des Chloratoms zufolge, weit schwächer als ihre α-Isomeren. Das Verhältniss der Constanten ist bei Croton- und β-Chlorcrotonsäure 1 : 7, bei Isocroton- und β-Chlorisocrotonsäure 1 : 26. Wenn Croton- und β-Chlorisocrotonsäure, und ebenso Isocroton- und β-Chlorcrotonsäure einander entsprächen, so betrügen die Verhältnisse 1 : 4.6 und 4.0, würden sich also nahe kommen. Zwischen Propion- und β-Jodpropionsäure ist das Verhältniss 1 : 6.6, nähert sich also dem zwischen Croton- und β-Chlorcrotonsäure.

Aus den beiden β-Verbindungen entsteht durch Abspaltung von Chlorwasserstoff leicht Tetrolsäure, $CH^3 - C \equiv C - COOH$. Obwohl Chlorwasserstoff selbst eine sehr stark saure Verbindung ist, bedingt der Austritt seiner Elemente aus den β-Chlorcrotonsäuren nicht etwa eine Verminderung, sondern im Gegentheil eine sehr bedeutende Verstärkung der sauren Eigenschaften. Ich verdanke das untersuchte Präparat gleichfalls J. Wislicenus.

1) Abh. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **24**, 42. 1887.

Tab. 50. Tetrolsäure, $C^3H^3.COOH$.

$\mu_\infty = 361$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	88.6	24.5	0.249
64	118.2	32.8	0.250
128	153.7	42.6	0.247
256	193.4	53.5	0.240
512	235.7	65.4	0.241
1024	275.8	76.4	0.242
2048	308.5	85.6	0.249

$K = 0.246$

Die Constante ist rund zwanzigmal grösser, als die der um HCl reicheren Säuren und übertrifft auch noch erheblich die der in der α-Stelle gechlorten Crotonsäuren. Dies bemerkenswerthe Verhalten, das indessen nicht allein dasteht, zeigt besonders deutlich die stark positive Natur des Wasserstoffs und den hochgradig negativen Charakter des Kohlenstoffs; die Säure ist deshalb so stark, weil aller Wasserstoff aus der Nähe des Carboxyls entfernt ist: $CH^3 - C \equiv C - COOH$.

16. Benzoesäure und Oxybenzoesäuren. Die Untersuchung dieser Körpergruppe bot besonderes Interesse durch die Mannigfaltigkeit der Abkömmlinge und die zahlreichen Isomerieen und hat in der That zu Ergebnissen allgemeineren Charakters geführt.

Tab. 51. Benzoesäure, $C^6H^5.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	21.39	6.00	0.00598
128	29.70	8.38	0.00598
256	42.20	11.69	0.00604
512	57.61	16.16	0.00605
1024	78.94	21.61	0.00583

$K = 0.00600$

Benzoesäure ist infolge des negativen Phenyls um das 3.3fache stärker, als Essigsäure ($K = 0.0018$), dagegen ist sie schwächer, als Ameisensäure.

Wird ein Hydroxyl eingeführt, so entstehen drei isomere Säuren von ungemein verschiedener Leitfähigkeit.

Tab. 52. Salicylsäure, $C^6H^4(OH)COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	80.1	22.4	0.101
128	107.9	30.2	0.102
256	141.9	39.8	0.102
512	181.7	50.8	0.102
1024	224.1	62.8	0.103

$K = 0.102$

Durch den Eintritt des Orthohydroxyls ist die Constante 17mal grösser geworden, als die der Benzoesäure. Der Einfluss ist viel bedeutender, als der, welchen die Hydroxylirung bei den Säuren der Fettreihe ausübt, denn derselbe beträgt nur 7.5 bis 10 für die α-, und 2.3 für die β-Stellung.

Tab. 53. m-Oxybenzoesäure.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	18.18	5.09	0.00852
64	25.67	7.19	0.00870
128	35.75	10.01	0.00868
256	49.36	13.83	0.00867
512	67.90	19.04	0.00874
1024	91.63	25.70	0.00869

$K = 0.00867$

Tab. 54. p-Oxybenzoesäure.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	10.57	2.79	0.00284
64	14.83	4.15	0.00281
128	21.01	5.89	0.00288
256	29.35	8.22	0.00288
512	40.87	11.45	0.00289
1024	56.25	15.68	0.00285

$K = 0.00286$

Die Aenderung, welche das Meta-Hydroxyl hervorbringt, ist unbeträchtlich; die Constante ist um das 1.45fache gestiegen. In der Para-Stellung dagegen bewirkt das Hydroxyl, wie schon früher her-

vorgehoben wurde, eine Schwächung der Säure; die Constante beträgt weniger, als die Hälfte von der der Benzoesäure.

Die gleichen Einflüsse nun, welche die einzeln eintretenden Hydroxyle üben, machen sich in derselben Weise geltend, wenn mehrere derselben ihre Wirkung gleichzeitig bethätigen. Ich habe durch ein Zusammentreffen günstiger Umstände sämmtliche bekannten mehrfach hydroxylirten Benzoesäuren, nämlich sechs Dioxy- und drei Trioxyverbindungen untersuchen können, an welchen überall die gleiche Wirkungsweise zu erkennen war.

Die beiden Oxysalicylsäuren von der Stellung $COOH : OH : OH = 1 : 2 : 3$ und $1 : 2 : 5$ waren mir von Wislicenus mitgetheilt worden. Es waren Originalpräparate von A. K. Miller[1]), die sich allerdings schwach bräunlich gefärbt hatten, sich aber völlig klar in Wasser lösten. Da sie, wie alle Oxybenzoesäuren, welche Hydroxyl ausserhalb der Orthostelle enthalten, sich mit Phenolphtaleïn nicht titriren lassen, so wurde ausnahmsweise die Lösung aus gewogenen Mengen Substanz und Wasser bereitet.

Tab. 55. Oxysalicylsäure 1 : 2 : 3.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	84.1	23.6	0.114
128	112.5	31.6	0.114
256	147.0	41.3	0.113
512	187.0	52.6	0.114
1024	230.0	64.7	0.116
2048	270.4	76.0	0.117

$K = 0.114$

Die Säure ist als *m*-Oxysalicylsäure stärker als Salicylsäure, das Verhältniss der Constanten, 1.1 ist aber etwas kleiner, als das zwischen Benzoe- und *m*-Oxybenzoesäure 1.44. Es entspricht dies der allgemeinen Regel, dass die gemeinsame Wirkung zweier Substituenten meist etwas weniger austrägt, als dem Product beider Verhältnisszahlen entspricht.

Das Gleiche macht sich bei der Oxysalicylsäure 1 : 2 : 5 geltend.

---

1) Lieb. Ann. **220**, 113. 1883.

Tab. 56. Oxysalicylsäure 1 : 2 : 5.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	80.49	22.6	0.103
128	108.9	30.6	0.105
256	143.7	40.4	0.107
512	183.7	51.6	0.107
1024	227.1	63.9	0.110
2048	269.4	75.6	0.113

$K = 0.108$

Auch bei dieser Säure befindet sich ein Hydroxyl in der Ortho- und eines in der Metastellung, also in gleicher Lage zum Carboxyl, in verschiedener gegen einander. Ebenso wie die entsprechenden beiden Nitrosalicylsäuren[1]) zeigt die Verbindung die grössere Constante, welche die wirkenden Substituenten in benachbarter Stellung enthält. Der Salicylsäure ist auch diese Verbindung noch deutlich überlegen.

Zwei weitere Oxysalicylsäuren entstehen bei der Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Resorcin unter Druck; sie haben die Stellungen 1 : 2 : 4 und 1 : 2 : 6. Ich habe Originalpräparate des Entdeckers Senhofer[2]) untersuchen können, welche ich v. Barth in Wien verdanke; die Säure 1 : 2 : 6 habe ich ausserdem durch Kochen von Resorcin mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kali[3]) hergestellt; sie gab völlig dieselben Resultate, wie die mit kohlensaurem Ammon gewonnene.

Tab. 57. α-Resorcylsäure, 1 : 2 : 4.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	58.6	16.46	0.0510
128	80.3	22.55	0.0513
256	108.2	30.40	0.0518
512	142.5	40.0	0.0519
1024	181.7	50.9	0.0515

$K = 0.0515$

1) Ztschr. f. physikal. Chemie **1**, 61. 1887.
2) Wien. Ak. Ber. **80**, 504. 1879.
3) Ber. **18**, 1985. 1885.

Bei der α-Resorcylsäure steht das zweite Hydroxyl in der Parastellung zum Carboxyl. Ebenso wie p-Oxybenzoesäure nur halb so stark ist, wie Benzoesäure, zeigt die β-Resorcylsäure annähernd eine halb so grosse Constante, wie Salicylsäure, doch ist wiederum die Wirkung des zweiten Hydroxyls ein wenig abgeschwächt.

Tab. 58. β-Resorcylsäure, 1 : 2 : 6.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$
64	285	80.0
128	308	86.7
256	326	91.5
512	338	94.9
1024	347	97.4

$K = 5.0$

Bei der β-Resorcylsäure stehen beide Hydroxyle in der Orthostellung zum Carboxyl. Demgemäss ist die Säure ungemein stark; sie steht den starken Mineralsäuren schon fast gleich und befindet sich in solcher Nähe ihres Maximums, dass eine zuverlässige Bestimmung der Constanten sich nicht mehr ausführen lässt. Der angenäherte Werth 5.0 ist etwa 50 mal so gross, wie der der Salicylsäure, welche ihrerseits nur um das 17 fache die Benzoesäure übertrifft. Es findet sich somit hier eine Ausnahme von der sonst allgemeinen Regel, dass zwei gleichzeitig wirkende Substituenten sich gegenseitig etwas beeinträchtigen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass künftig diese Thatsache, wie die anderen hier angeführten, in den räumlichen Verhältnissen zwischen den Atomen ihre hypothetische Veranschaulichung wird finden können.

Einen auffälligen Gegensatz zu der überaus starken β-Resorcylsäure bilden die beiden letzten Dioxybenzoesäuren 1 : 3 : 4 und 1 : 3 : 5, die Protocatechusäure und die symmetrische Dioxybenzoesäure. Ich verdanke auch diese Präparate der Freundlichkeit v. Barth's.

Tab. 59. Protocatechusäure, 1 : 3 : 4.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	10.65	3.00	0.00290
64	15.10	4.25	0.00295
128	21.41	6.01	0.00300
256	30.31	8.52	0.00310
512	42.22	11.92	0.00315
1024	59.31	16.68	0.00326

$K = 0.0033$

Die Constante der Protocatechusäure zeigt einen regelmässig ansteigenden Gang, statt wie bei anderen Säuren um einen Mittelwerth zu schwanken. Aehnlichen Erscheinungen werden wir späterhin bei einzelnen anderen sehr schwachen Säuren begegnen. Dieselben deuten darauf hin, dass die Voraussetzungen, unter denen die Formel abgeleitet wurde, nicht ganz erfüllt sind. Eine Erklärung für die vorliegende Abweichung würde in der Annahme gefunden werden können, dass in den stärkeren Lösungen der Protocatechusäure sich zusammengesetztere Molekeln von der Formel $(C^7H^6O^4)^n$ befänden, welche durch zunehmende Verdünnung zerfallen.

Immerhin kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit $K = 0.0033$ setzen. Die Zahl stimmt mit der zu erwartenden völlig überein. Denn Protocatechusäure ist die *p*-Oxyverbindung der *m*-Oxybenzoesäure; ihre Constante muss daher etwa die Hälfte von der der letzteren betragen ($K = 0.00867$). Andererseits kann sie als *m*-Oxyderivat der *p*-Oxybenzoesäure aufgefasst werden, ihre Constante muss also weniger, als den 1.5fachen Werth derselben ($K = 0.00286$) aufweisen; beide Erwartungen finden sich erfüllt.

Die symmetrische Dioxybenzoesäure endlich ist die *m*-Oxyverbindung der *m*-Oxybenzoesäure; ihre Constante muss also um etwas grösser sein, als die der *m*-Oxybenzoesäure, welche 0.00867 beträgt.

Tab. 60. Symmetrische Dioxybenzoesäure, 1 : 3 : 5.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	18.70	5.25	0.0091
64	26.11	7.34	0.0091
128	36.07	10.13	0.0089
256	50.41	14.18	0.0090
512	69.57	19.27	0.0090
1024	94.50	26.57	0.0093

$K = 0.0091$

Auch hier entspricht die gefundene Constante den Voraussetzungen.

Aus der Gesammtheit dieser Beziehungen geht hervor, dass der Einfluss der in die Benzoesäure eingeführten Hydroxyle sich im wesentlichen superponirt, derart, dass die Constanten der Dioxybenzoesäuren sich aus der der Benzoesäure durch Multiplication mit den Aenderungsverhältnissen, welche der Einführung des *o*-, *m*- und *p*-Hydroxyls entsprechen, annähernd ableiten lassen. Indessen stellt diese Rechnungsweise die thatsächlichen Beziehungen nur in grossen Zügen dar, indem sie zwar die Grössenordnung, nicht aber den genauen numerischen Werth der Constanten bestimmen lässt; der letztere wird ausserdem noch durch die gleichzeitige Wirkung mehrerer Substituenten innerhalb engerer Grenzen modificirt.

Es war mir daher von besonderem Interesse, die beobachteten Beziehungen an den Trioxybenzoesäuren weiter zu verfolgen, um so mehr, da die Constitution derselben noch einigermassen discutabel ist.

Die beiden möglichen Carbonsäuren des benachbarten Trioxybenzols, des Pyrogallols, sind bekannt; es ist die Gallussäure und die Pyrogallolcarbonsäure, welche beim Erhitzen von Pyrogallol mit Kaliumbicarbonatlösung entsteht. Durch Will[1]) ist in letzterer ein Hydroxyl in der Orthostelle nachgewiesen, somit kommt ihr die benachbarte Stellung 1 : 2 : 3 : 4 ($COOH = 1$) zu. Für die Gallussäure bliebe sonach die symmetrische Stellung 1 : 3 : 4 : 5 übrig. Da indessen diese Beweisführung ein wenig umständlich ist, so wird eine Prüfung von anderer Seite nicht unerwünscht sein.

Unter den sechs möglichen Trioxybenzoesäuren giebt es nur eine,

1) Ber. **17**, 1090. 1884.

welche kein Hydroxyl in der Orthostelle hat, eben die Gallussäure, wenn ihre Constitution richtig bestimmt ist. Dieselbe muss deshalb weit schwächer, als alle übrigen Isomeren sein. Sie ist die *p*-Oxyverbindung der symmetrischen Dioxybenzoesäure, und man kann für sie daher eine Constante erwarten, die ungefähr die Hälfte von jener, also etwa 0.004 beträgt, während die aller anderen Trioxybenzoesäuren den zehn- bis dreissigfachen Werth aufweisen müssen.

Tab. 61. Gallussäure, 1 : 3 : 4 : 5.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	11.69	3.28	0.00348
64	16.83	4.72	0.00365
128	23.95	6.72	0.00379
256	33.86	9.51	0.00390
512	47.74	13.41	0.00404
1024	66.53	18.72	0.00395

$K = 0.0040$

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Gallussäure lässt sich nicht mit aller Genauigkeit ausführen, da die Lösung sich in Berührung mit den platinirten Electroden oxydirt und braun färbt. Doch scheint immerhin dieser Vorgang nur einen geringen Einfluss auf die Leitfähigkeit zu haben, weil auch nach einigem Stehen keine erheblich abweichenden Werthe gefunden werden. Die bei der Protocatechusäure bereits bemerkte Eigenthümlichkeit eines langsamen Anwachsens der Constanten macht sich auch hier geltend und wird voraussichtlich auf gleiche Weise zu erklären sein.

Der numerische Werth der Constanten stimmt völlig mit dem auf Grundlage der Constitution 1 : 3 : 4 : 5 geschätzten; letztere ist somit unzweifelhaft die von Will angenommene.

Für die Pyrogallolcarbonsäure, welche ich nach den Angaben von Kostanecki dargestellt habe, ist Folgendes zu erwarten. Ihre Constitution ist 1 : 2 : 3 : 4, sie ist also die Paraoxyverbindung der Oxysalicylsäure 1 : 2 : 3 und ihre Constante muss daher etwas weniger, als die Hälfte derselben, also etwa 0.5 betragen. Andererseits ist sie das Metaoxyderivat der α-Resorcylsäure ($K = 0.515$), ihre Constante wird daher ein wenig grösser, als 0.515 sein müssen.

Die Messungen an dieser Substanz lassen sich leider noch

weniger gut, als bei der Gallussäure ausführen, da sie gegen den durch das Platinschwarz der Elektroden übertragenen Sauerstoff noch empfindlicher ist; die Constante schwankt daher stärker, als gewöhnlich.

Tab. 62. Pyrogallolcarbonsäure, 1 : 2 : 3 : 4.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	58.8	16.56	0.501
128	80.9	22.75	0.523
256	109.5	30.8	0.535
512	145.1	40.8	0.550
1024	186.9	52.5	0.577

$K = 0.55$

Als annähernden Werth der Constanten kann man 0.55 annehmen; er entspricht durchaus den Vorausbestimmungen.

Die dritte bekannte Trioxybenzoesäure ist die Phloroglucincarbonsäure, die beim Kochen von Phloroglucin mit Kaliumbicarbonat entsteht[1]). Die Darstellung des Präparats wurde mir von Dr. J. Wagner ausgeführt. Die Constitution dieser Säure ist ausser Zweifel, da Phloroglucin überhaupt nur eine Carbonsäure geben kann, und entspricht dem Schema 1 : 2 : 4 : 6. Als Paraoxyderivat der β-Resorcylsäure, 1 : 2 : 6, muss sie eine Constante haben, die etwas weniger als die Hälfte von der dieser zukommenden beträgt; dieselbe wird sich daher auf rund 2 bis 2.5 schätzen lassen.

Tab. 63. Phloroglucincarbonsäure, 1 : 2 : 4 : 6.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	194	54.5	2.04
64	235	66.2	2.03
128	269	75.7	1.84
256	296	83.0	1.58
512	315	88.6	—
1024	329	92.6	—

Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit der Phloroglucincarbonsäure machten sich ganz besondere Schwierigkeiten geltend. Dieser

1) Ber. 17, 2103. 1884.

Stoff verliert, wie bekannt, noch unterhalb der Siedhitze in seinen Lösungen Kohlensäure, und geht in Phloroglucin über. Derselbe Vorgang scheint bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls, und zwar ziemlich schnell, einzutreten. Denn eine frisch hergestellte Lösung verliert beständig an alkalimetrischem Titer (mit Methylorange und Barytwasser gemessen) und in gleichem Maasse an Leitfähigkeit. Derselbe Umstand macht sich beim Umkrystallisiren geltend; der Stoff verschwindet unter den Händen. Unter solchen Umständen kann natürlich eine genaue Ermittelung der Leitfähigkeit auch bei schnellster Arbeit nicht erreicht werden, und die allmähliche Selbstzersetzung verräth sich auf das deutlichste durch die Abnahme der Constanten. Die ersten Werthe werden die zuverlässigsten sein, doch wird der wahre Werth vermuthlich etwas höher, bei 2.10 bis 2.15 liegen. Die Zahl entspricht wieder völlig dem erwarteten Betrage.

Für die noch unbekannten drei Oxyhydrochinoncarbonsäuren lassen sich auf Grund der festgestellten Beziehungen folgende Constanten schätzen:

1 : 2 : 3 : 5	$K = 0.12$ bis 0.14
1 : 2 : 4 : 5	$K = 0.50$ bis 0.55
1 : 2 : 3 : 6	$K = 5$ bis 7.

Wie man sieht, sind die Unterschiede so bedeutend, dass jeder der drei Säuren mittelst einer Messung ihrer Leitfähigkeit ohne Weiteres ihr Platz angewiesen werden kann.

Eine Anwendung der eben gefundenen Beziehungen zur Aufklärung unbekannter Constitutionsverhältnisse lässt sich auf die Paraorsellinsäure machen. Ohne auf eine Erörterung der etwas verworrenen Angaben einzugehen, welche sich in der Litteratur über die Säuren $C^6H^2(OH)^2(CH^3).COOH$ finden, gebe ich nachstehend Messungen an der Verbindung, welche man durch Kochen von Orcin mit Kaliumbicarbonatlösung erhält. Da das Orcin die symmetrische Formel $CH^3 : OH : OH = 1 : 3 : 5$ hat, so kann das Carboxyl entweder in die Stelle 2 oder 4 treten und die Leitfähigkeit der entsprechenden Säuren wird der der α- oder der β-Resorcylsäure nahe kommen. Ein von Dr. J. Wagner hergestelltes Präparat ergab:

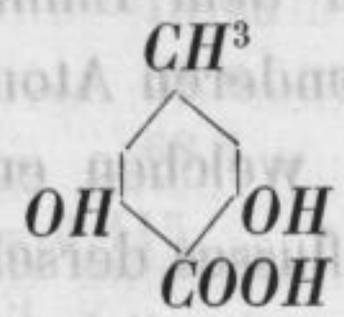
Tab. 64. Paraorsellinsäure, $C^6H^3(OH)^2(CH^3)COOH$.

$\mu_\infty = 358$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	307	85.7	4.0
256	330	92.2	4.2
512	345	96.3	—
1024	355	99.2	—

$K = 4.1$

Die Constante der α-Resorcylsäure, $COOH : OH : OH = 1 : 2 : 4$ ist 0.515, die der β-Säure 1 : 2 : 6 ist 5.0. Es ist somit keinem Zweifel unterworfen, dass der untersuchte Stoff der β-Resorcylsäure analog ist und die Constitution



besitzt.

17. Halogenderivate der Benzoesäure. Die hierhergehörigen Stoffe habe ich bereits in meiner früheren Abhandlung besprochen. Indessen ergab sich bei der Berechnung der Zahlen, dass hier wie bei meinen anderen älteren Messungen Störungen durch den Ammoniakgehalt eingetreten sind, so dass ich, soweit es zur Zeit thunlich war, die Bestimmungen wiederholte.

Ein schönes Präparat von reinster o-Chlorbenzoesäure verdanke ich meinem Collegen E. von Meyer; dasselbe ergab:

Tab. 65. o-Chlorbenzoesäure, $C^6H^4Cl.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	89.2	25.1	0.131
128	119.4	33.5	0.131
256	156.1	43.8	0.133
512	197.0	55.3	0.133
1024	238.7	67.1	0.134

$K = 0.132$

Die Constante zeigt der Benzoesäure ($K = 0.00600$) gegenüber einen 22 mal höheren Werth; bei der geraden Kette der Essigsäure bedingt der Eintritt des Chlors für Wasserstoff am benachbarten Kohlenstoff eine Steigerung auf das 86 fache, während das im Uebrigen gleich wirkende Jod am β-Kohlenstoff der Propionsäure nur eine

Vermehrung von 1 : 6.7 bewirkt. Die Orthostelle am Benzolring steht nach diesen Zahlen zwischen der α- und der β-Stelle an geraden Ketten. Indessen gilt dies nur für Halogene; Hydroxyl an der Orthostelle des Benzolringes wirkt im Gegensatz dazu weit stärker, als in der α-Stelle der geraden Kette. Derartige Gegensätze sind häufig und werden weiterhin noch durch zahlreiche weitere Beispiele illustrirt werden. Da nach früheren Erörterungen die Entfernung der Substituenten vom Carboxyl in entscheidender Weise die Intensität der Einwirkung beeinflusst, so muss man schliessen, dass das System von sechs Kohlenstoffatomen, welches den Benzolkern bildet, nicht starr ist, sondern unter dem Einflusse der Wechselwirkung der in demselben befindlichen anderen Atome mehr oder weniger erhebliche Formänderungen erfährt, welchen entsprechende Verstärkungen oder Abschwächungen des Einflusses derselben correspondiren. Auf diesem Wege lässt sich eine anschauliche Erklärung der früher schon betonten Thatsache gewinnen, dass zwar im Allgemeinen die Orthostelle die des grössten Einflusses ist, dass aber je nach der Natur des Substituenten zwischen Meta und Para die Reihenfolge sich wechselnd erweist.

Tab. 66. *m*-Chlorbenzoesäure, $C^6H^4Cl.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	64.3	18.06	0.0155
512	87.0	24.45	0.0154
1024	116.2	32.70	0.0155

$K = 0.0155$

Tab. 67. *p*-Chlorbenzoesäure, $C^6H^4Cl.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
2048	125	35.2	0.0093

$K = 0.0093$

Von der Metastelle aus vergrössert das Chlor die Constante der Benzoesäure um das 2.5fache, also mehr als die Hälfte weniger, als von der β-Stelle gerader Ketten aus. Die Parastelle ist für Chlor die des geringsten Einflusses; die Constante wird nur um das 1.5fache

vermehrt, doch sind die Bestimmungen bei so grossen Verdünnungen schon etwas unsicher.

Aehnliche Verhältnisse zeigen die gebromten Benzoesäuren. Schon früher habe ich hervorgehoben, dass die *o*-Brombenzoesäure merklich besser leitet, als die *o*-Chlorbenzoesäure. Neuere Messungen an einem von Schuchardt erhaltenen Präparat ergaben das Gleiche.

Tab. 68. *o*-Brombenzoesäure, $C^6H^4Br.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	124.5	35.0	0.147
256	160.6	45.15	0.145
512	201.4	56.6	0.144
1024	242.2	68.1	0.142

$K = 0.145$

Die Constante der *o*-Chlorbenzoesäure beträgt 0.132. Bei der Metabrombenzoesäure ergaben meine neueren Messungen in Uebereinstimmung mit den älteren, dass sie im Gegensatz zu den Verhältnissen der *o*-Säuren etwas schwächer ist, als die *m*-Chlorbenzoesäure. Das Präparat stammte aus dem hiesigen I. chemischen Laboratorium und war mir von Wislicenus mitgetheilt worden.

Tab. 69. *m*-Brombenzoesäure, $C^6H^4Br.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	82.6	23.2	0.0137
1024	110.7	31.1	0.0137

$K = 0.0137$

p-Brombenzoesäure entzieht sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser der Untersuchung.

Zwei weitere bromhaltige Abkömmlinge der Benzoesäure, Mono- und Dibromgallussäure, stellte ich mir durch Einwirkung gewogener Mengen von Brom- und Gallussäure in Schwefelkohlenstofflösung und mehrfaches Umkrystallisiren des auf dem Wasserbade von Schwefelkohlenstoff und Bromwasserstoff befreiten Productes dar. Die Constitution dieser Stoffe ist keinem Zweifel unterworfen, da überhaupt nur zwei Orthostellen in der Gallussäure frei sind. Die Leitfähigkeit steht hiermit im Einklang.

Tab. 70. Monobromgallussäure, $C^6HBr(OH)^3.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	62.4	17.71	0.0596
128	84.0	23.86	0.0583
256	112.8	32.00	0.0588
512	148.0	42.00	0.0596
1024	188.0	53.40	0.0596

$K = 0.0591$

Tab. 71. Bibromgallussäure, $C^6Br^2(OH)^3.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	162.3	46.1	1.23
64	201.0	57.1	1.19
128	243.2	69.0	1.20
256	281.0	79.7	1.22
512	313.3	89.0	—
1024	337.7	95.9	—

$K = 1.21$

Die Bestimmungen an beiden Stoffen boten einige Schwierigkeiten bei der Gehaltsbestimmung durch Titriren, da der geringste örtliche Ueberschuss an Barytwasser sofort eine durch Oxydation bedingte Rothfärbung der Flüssigkeit eintreten lässt; auch lässt sich der vorhandenen Hydroxyle wegen Phenolphtaleïn nicht als Indicator anwenden. Leidlich gute Ergebnisse wurden einerseits mit Methylorange, andererseits so erhalten, dass die durch den Ueberschuss der Basis bedingte Oxydationsfärbung als Indicator benutzt wurde; letztere tritt, wie ich mich überzeugt habe, erst ein, nachdem das neutrale Salz gebildet ist, und das Alkali auf die Phenolhydroxyle einwirkt. Nur ist erforderlich, örtliche Ueberschüsse der Basis durch heftiges Rühren zu vermeiden.

Die Constante der Gallussäure ist 0.0040; der Uebergang in Monobromgallussäure bedingt den Factor 15, und der Uebergang dieser in die Dibromgallussäure den Factor 20.5. Für den Uebergang der Benzoesäure in *o*-Brombenzoesäure beträgt der Factor 24, für den in *m*-Brombenzoesäure 2.3. Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dass in beiden Fällen eine Orthowirkung vorliegt, was mit der Formel der Gallussäure in Uebereinstimmung steht. Es ist

bemerkenswerth, dass wie bei der Salicylsäure und der β-Resorcylsäure die zweite Orthosubstitution einen grösseren Einfluss ausübt, als die erste, während zwei entsprechende Substitutionen an demselben Kohlenstoffatom die entgegengesetzte Beziehung zeigen. Zur Erklärung bieten sich räumliche Vorstellungen dar. Tritt ein negativer Substituent im Benzolkern neben das Carboxyl, so können sich beide einigermassen ausweichen, wenn die andere Orthostelle unbesetzt ist. Tritt aber in diese ein zweites gleiches Atom oder Radical, so geht das nicht mehr an, und das Carboxyl befindet sich zu beiden in grösserer Nachbarschaft, als bei einseitiger Substitution.

Aus der Präparatensammlung des I. chemischen Laboratoriums zu Leipzig erhielt ich durch die Güte meines verehrten Freundes J. Wislicenus *m*-Fluorbenzoesäure, welche folgende Werthe ergab:

Tab. 72. *m*-Fluorbenzoesäure, $C^6H^4Fl.COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	31.5	8.86	0.0135
128	43.6	12.32	0.0135
256	60.6	17.14	0.0139
512	83.9	23.47	0.0143
1024	111.4	31.46	0.6143

$K = 0.0136$

Die Constante ist 2.3mal grösser als die der Benzoesäure. Beim Vergleich mit der *m*-Chlorbenzoesäure ($K = 0.0155$) macht sich die schwächer negative Beschaffenheit des Fluors, welche sich in der kleinen Leitfähigkeit der Fluorwasserstoffsäure zeigt, nur in geringem Maasse geltend; der *m*-Brombenzoesäure gegenüber erweist sich die Constante innerhalb der Versuchsfehler gleich. Von den Eigenschaften des Fluors, welche die geringe Leitfähigkeit seiner Wasserstoffverbindung verursachen, ist in diesem Falle nichts Merkliches übrig geblieben.

Die interessante Frage, ob das Cyan die stark negative Wirkung, welche es als Substituent in der Essigsäure zeigt, auch im Benzolkern bethätigt, habe ich zunächst an der Meta-Verbindung geprüft, welche Dr. J. Wagner nach den Angaben von Sandmeyer[1]) für mich herzustellen so freundlich war.

1) Ber. 18, 1498. 1885.

Tab. 73. *m*-Cyanbenzoesäure, $C^6H^4CN.COOH$.

$\mu_\infty = 354$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
133.3	52.90	14.95	0.0197
266.7	72.71	20.52	0.0199
533.3	98.41	27.80	0.0201
1066.7	129.5	36.60	0.0198

$K = 0.0199$

Die Constante der *m*-Chlorbenzoesäure ist 0.0155, Cyan verstärkt somit in der That wie bei Essigsäure mehr als Chlor. Indessen ist das Verhältniss in diesem Falle kleiner; es beträgt nur 1.3, während es bei den Essigsäuren 2.5, fast zweimal so gross ist. Der Factor gegen Benzoesäure ist 3.3.

18. Nitrobenzoesäuren. Eine Wiederholung meiner älteren Messungen an nitrirten Benzoesäuren ergab:

Tab. 74. *o*-Nitrobenzoesäure, $C^6H^4(NO^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	205.3	57.8	0.618
256	246.1	69.3	0.611
512	283.3	79.7	0.611
1024	312.3	87.9	0.624

$K = 0.616$

Tab. 75. *m*-Nitrobenzoesäure, $C^6H^4(NO^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	48.7	13.72	0.0341
128	67.5	19.00	0.0348
256	90.9	25.60	0.0344
512	121.7	34.25	0.0348
1024	157.6	44.40	0.0346

$K = 0.0345$

Tab. 76. *p*-Nitrobenzoesäure, $C^6H^4(NO^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	97.0	27.3	0.0401
512	127.8	35.9	0.0393
1024	164.7	46.4	0.0394

$K = 0.0396$

Die früher schon ausgesprochenen Beziehungen finden in den vorstehend berechneten Constanten ihre zahlenmässige Begründung. In der Orthostelle wirkt die Nitrogruppe sehr stark; die Constante ist mehr als hundertmal so gross, wie die der Benzoesäure. Die Wirkung übertrifft somit die des Chlors und Broms an derselben Stelle um das vier- bis fünffache; überhaupt ist die *o*-Nitrobenzoesäure die stärkste aller orthosubstituirten Benzoesäuren, und Nitryl muss somit als der negativste aller Substituenten angesehen werden.

Von der Metastelle aus beträgt die Verstärkung das 5.9fache, während Chlor von derselben Stelle aus den Factor 1.6 bedingt. An der Parastelle endlich wirkt Nitryl mit dem Factor 6.6 gegen Chlor mit 1.55. Die Verhältnisse zwischen den an derselben Stelle substituirten Chlor- und Nitrobenzoesäuren betragen daher:

Ortho	1 : 4.6
Meta	1 : 2.2
Para	1 : 4.3.

Daraus geht hervor, dass bei den Ortho- und Paraverbindungen die Wirkungen annähernd proportional bleiben; von der Metastelle aus wirkt dagegen Nitryl verhältnissmässig viel schwächer, als Chlor. Für Brom gelten annähernd dieselben Beziehungen, wie für Chlor. Man kann dies Ergebniss als eine weitere Bestätigung der schon vielfach ausgesprochenen engeren Verwandtschaft zwischen *o*- und *p*-Verbindungen ansehen.

Von zusammengesetzteren Nitroderivaten der Benzoesäure sind die beiden Nitrosalicylsäuren $COOH : OH : NO^2 = 1 : 2 : 3$ und $= 1 : 2 : 5$ zu erwähnen, über welche ich schon früher[1]) berichtet habe. Die Messungen ergaben:

Tab. 77. *o*-Nitrosalicylsäure, 1 : 2 : 3.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	260	73.3	1.57
256	293	82.8	1.56
512	317	89.7	1.53
1024	335	94.6	1.62

$K = 1.57$

1) Ztschr. f. phys. Chemie **1**, 61. 1888.

Tab. 78. Nitrosalicylsäure, 1 : 2 : 5.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	267	75.3	0.90
512	300	84.4	0.89
1024	322	90.9	0.89

$K = 0.89$

Die beiden Säuren sind, wie schon früher betont wurde, dadurch interessant, dass sie die beiden Substituenten in derselben Beziehung zum Carboxyl, dagegen unter einander in verschiedener Beziehung enthalten. Die Verschiedenheit der an ihnen beobachteten Constanten zeigt, dass die Einflüsse der Substituenten sich in der That nicht unabhängig von einander bethätigen, da sonst, weil in beiden Säuren Hydroxyl an der Orthostelle, Nitryl an der Metastelle steht, die Constanten gleich sein müssten. Im Verhältniss zur Salicylsäure ($K = 0.102$) hat eine Steigerung auf den fünfzehn-, resp. achtfachen Werth stattgefunden. Dieselbe beträgt also erheblich mehr, als beim Uebergang von Benzoe- zu *m*-Nitrobenzoesäure (1 : 6), ist aber noch ausserordentlich weit vom Factor der *o*-Nitrogruppe (1 : 100) entfernt.

Von Lellman habe ich zwei isomere Bromnitrobenzoesäuren von der Constitution $COOH : NO^2 : Br = 1 : 2 : 3$ und $1 : 2 : 5$ erhalten. Leider konnte ich nur die zweite untersuchen, da die erste zu schwerlöslich ist. Nach den Erfahrungen an den analogen Dioxybenzoesäuren und Nitrosalicylsäuren lässt sich für beide eine annähernd gleiche Constante erwarten.

Tab. 79. Bromnitrobenzoesäure, $C^6H^3Br(NO^2).COOH.$

$\mu_\infty = 353.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	255	72.3	1.47
256	287	81.3	1.38
512	311	88.1	1.28
1024	325	92.1	—

$K = 1.4$

Wegen der grossen Annäherung an den Maximalwerth stimmen die Constanten schlecht unter einander, doch ist der angenommene

Werth wohl auf $\pm$ 5% richtig. Da Orthonitrobenzoesäure $K = 0.616$ hat und Brom in der Metastelle den Factor 2.3 bedingt, so ist für die fragliche Säure $K = 0.616 \times 2.3 = 1.42$ zu erwarten, was mit der Erfahrung bestens stimmt. Die beiden Substituenten beeinflussen sich also in diesem Falle nur unmerklich.

19. Amidobenzoesäuren. Die untersuchten Präparate habe ich nach den üblichen Methoden dargestellt und gereinigt: Anthranilsäure aus Indigo, die beiden anderen aus den entsprechenden Nitrosäuren.

Tab. 80. *o*-Amidobenzoesäure, $C^6H^4(NH^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	7.21	2.03	0.00066
128	10.73	3.02	0.00074
256	16.11	4.54	0.00084
512	23.52	6.62	0.00092
1024	33.51	9.44	0.00096

Anthranilsäure gehört, wie man sieht, zu den schwächsten Säuren; sie steht den Fettsäuren nach und ihre Constante ist sechsmal kleiner, als die der Benzoesäure. Dabei macht sich die merkwürdige Erscheinung geltend, dass die Constante mit steigender Verdünnung schnell zunimmt. Von irgend welcher Verunreinigung rührt das nicht her, da dieser Umstand gerade das Gegentheil, nämlich eine Abnahme der Constanten mit steigender Verdünnung, bewirkt. Es ist somit der Schluss unabweisbar, dass irgendwie die Voraussetzungen nicht erfüllt sind, welche der Dissociationsformel zu Grunde liegen.

In der That liegt bei der Fähigkeit der Anthranilsäure, anderen Säuren gegenüber als Base zu wirken, die Annahme sehr nahe, dass auch verschiedene Molekeln der Anthranilsäure selbst in dieser Weise sich gegenseitig binden können. Eine derartige Verbindung wäre allerdings von nur schwachem Zusammenhalt und würde voraussichtlich durch viel Wasser fortschreitend in ihre Bestandtheile gespalten werden, sie würde aber gerade dieselbe Erscheinung bewirken, welche beobachtet worden ist. Denn bei fortschreitender Verdünnung einer Lösung, welche einfache und complexe Anthranilsäuremolekeln

enthält, erfahren nicht nur die ersteren die gesetzmässige elektrolytische Dissociation, sondern die letzteren zerfallen gleichfalls fortschreitend in einfache Anthranilsäuremolekeln, welche ihrerseits wiederum theilweise sich in ihre Jonen spalten und so die Zahl derselben über das Maass hinaus vergrössern, welches durch das Dissociationsgesetz gegeben ist[1]).

Ebenso wie Anthranilsäure verhält sich die *p*-Amidobenzoesäure.

Tab. 81. *p*-Amidobenzoesäure, $C^6H^4(NH^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	7.53	2.122	0.00072
128	10.86	3.054	0.00075
256	16.34	4.609	0.00087
512	24.26	6.844	0.00098
1024	35.01	9.860	0.00105

Bei der starken Zunahme, welche die Constante erfährt, ist es schwer, den Grenzwerth zu schätzen, welchem sie zustrebt. Es scheint unzweifelhaft, dass derselbe höher liegt, als bei der Anthranilsäure; um wieviel aber, lässt sich aus den Messungen nicht entnehmen.

Eine weit grössere Constante und demgemäss, entsprechend den oben entwickelten Betrachtungen, eine weit geringere Zunahme derselben, zeigt die *m*-Amidobenzoesäure.

Tab. 82. *m*-Amidobenzoesäure, $C^6H^4(NH^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	22.16	6.24	0.00650
128	31.46	8.86	0.00673
256	44.39	12.50	0.00698
512	66.39	17.90	0.00762
1024	88.30	24.90	0.00806

Die Constante der *m*-Amidobenzoesäure nimmt von 0.00650 bis 0.00806 zu, und erhebt sich somit in dem ganzen untersuchten Gebiet über die der Benzoesäure, welche 0.0060 beträgt. Die That-

1) Ich verdanke die Anregung zu dieser Betrachtung meinem verehrten Freunde Wislicenus.

sache ist sehr merkwürdig, dass in diesem Falle der Eintritt der Amidgruppe die Leitfähigkeit vermehrt, statt sie wie sonst immer zu vermindern, doch wird sie voraussichtlich ebenfalls in der gleichzeitig sauren und basischen Natur der untersuchten Säure ihre Ursache haben.

Wenn für ein Wasserstoffatom des Amids das negative Radical *Acetyl* eingeführt wird, so wird dadurch der basische Charakter desselben so abgeschwächt, dass die eben beschriebenen Anomalien vollkommen verschwinden: die entstehenden Säuren folgen wiederum völlig dem Verdünnungsgesetz. Ich gewann *o*- und *p*-Acetamidbenzoesäure nach Hofmann durch Oxydation der entsprechenden Acettoluide mit Kaliumpermanganat; die *m*-Verbindung stellte ich direct aus *m*-Amidobenzoesäure und Acetylchlorid her.

Tab. 83. *o*-Acetamidobenzoesäure, $C^6H^4(NHCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 350.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	55.70	15.9	0.0235
256	75.95	21.7	0 0235
512	102.7	29.4	0.0239
1024	135.0	38.6	0.0237

$K = 0.0236$

Die basischen Eigenschaften des Amids sind durch das Acetyl übercompensirt; die *o*-Acetamidobenzoesäure hat eine fast viermal so grosse Constante, wie die Benzoesäure ($K = 0.0060$).

Viel geringer ist die Wirkung von der Metastelle aus:

Tab. 84. *m*-Acetamidobenzoesäure, $C^6H^4(NHCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 350.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	47.92	13.7	0.00850
512	65.80	18.8	0.00850
1024	88.78	25.4	0.00845

$K = 0.0085$

Gegenüber der Benzoesäure hat immer noch eine Steigerung, wenn auch eine geringe (Factor 1.4) stattgefunden.

Tab. 85. *p*-Acetamidobenzoesäure, $C^6H^4(NHCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 350.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	37.90	10.85	0.00516
512	52.54	15.00	0.00517
1024	71.82	20.55	0.00519

$K = 0.00517$

Von der Parastelle aus macht sich durch das schwach negative Radical $NHCOCH^3$ interessanter Weise dieselbe Wirkung geltend, wie durch das gleich beschaffene Hydroxyl: die Säure wird schwächer, als ihre Muttersubstanz. Der Unterschied ist kleiner, als bei der *p*-Oxybenzoesäure; während bei dieser die Constante auf die Hälfte heruntergeht, bleibt sie bei der *p*-Acetamidobenzoesäure auf 0.86 ihres Werthes stehen. Ich weise wiederholt darauf hin, dass diese und ähnliche Erscheinungen für die Kenntniss der Wirkungsweise der »Affinitätskräfte« von höchster Bedeutung sind.

20. Acetylirte Oxybenzoesäuren. Ganz ähnlich, wie die vorstehend abgehandelten Stoffe verhalten sich Acetylderivate der Oxybenzoesäuren. Ich habe alle drei Isomeren durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die freien Säuren dargestellt und in gebräuchlicher Weise gereinigt.

Tab. 86. Acetsalicylsäure, $C^6H^4(OCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 351.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	48.4	13.8	0.0344
128	65.7	18.75	0.0338
256	88.6	25.3	0.0335
512	117.2	33.4	0.0327
1024	151.5	43.2	0.0321

$K = 0.0333$

Merkwürdiger Weise ist trotz des Eintrittes der negativen Acetylgruppe für Hydroxylwasserstoff die Leitfähigkeit der Salicylsäure stark, auf etwa ein Drittel ihres Werthes, herabgedrückt. Es scheint dies auf eine specifische, nur in nächster Nähe sich entfaltende Wirkung des beweglichen Hydroxylwasserstoffs hinzudeuten. Gegenüber der Benzoesäure ist die Acetsalicylsäure indessen noch 5.5 mal

stärker. Ich hatte anfangs eine Zersetzung in Essigsäure und Salicylsäure vermuthet; da der Gehalt der Lösung massanalytisch bestimmt wurde, so hätte eine derartige Zersetzung die Leitfähigkeit verkleinern müssen. Doch ergab ein Versuch, bei welchem eine gewogene Menge Acetsalicylsäure in wässeriger Lösung fünfmal länger erhitzt wurde, als bei Herstellung der untersuchten Lösungen geschehen war, dass die Zersetzung nicht eintritt. Zur Neutralisation der unzersetzten Acetylverbindung wären 25.6 ccm meines Barytwassers erforderlich gewesen und für die vollständig zersetzte 51.2 ccm; thatsächlich wurden 25.5 ccm Barytwasser verbraucht.

Tab. 87. *p*-Acetoxybenzoesäure, $C^6H^4(OCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	17.82	5.08	0.00425
128	25.08	7.15	0.00432
256	34.82	9.90	0.00425
512	48.07	13.70	0.00425
1024	64.38	18.35	0.00403

$K = 0.00422$

Tab. 88. *m*-Acetoxybenzoesäure, $C^6H^4(OCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	51.5	14.68	0.00986
512	70.4	20.08	0.00985
1024	95.2	27.13	0.00986
2048	126.2	36.00	0.00988

$K = 0.00986$

Im Gegensatze zur Orthoverbindung sind die beiden anderen Acetoxybenzoesäuren, wie wegen des negativen Acetyls zu erwarten stand, etwas stärker, als ihre Muttersubstanzen, und zwar ziemlich in gleichem Verhältniss. Dabei ist bemerkenswerth, dass auch die Acetylverbindung der *p*-Oxybenzoesäure immer noch schwächer ist, als Benzoesäure selbst ($K = 0.00600$). Mit den Constanten der acetylirten Amidobenzoesäuren stehen die der Acetoxybenzoesäuren gleichfalls annähernd in Proportion, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

	Acetoxysäuren	Acetamidosäuren
o	0.0333	0.0236
m	0.0099	0.0085
p	0 0042	0.0052

Von den Oxysäuren ordnen sich die *m*- und *p*-Verbindung gleichfalls ein, die Salicylsäure aber hat eine viel zu grosse Constante. Die Amidobenzoesäuren sind ebenfalls weit von der Proportionalität entfernt. Damit steht bei der Salicylsäure wohl im Zusammenhange, dass ihr Hydroxyl sich ganz anders verhält, als das der *m*- und *p*-Säure; es zeigt in verdünnter Lösung keine Phenolfunction gegen Basen und man kann Salicylsäure mit Phenolphtaleïn und Barytwasser genau titriren. Die neutralen Salze der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure dagegen entfärben geröthetes Phenolphtaleïn und bei weiterem Zusatz der Basis treten unscharfe Farbänderungen auf.

Die wahrscheinliche Ursache des eigenthümlichen Verhaltens der Amidobenzoesäuren ist schon oben besprochen worden.

21. Methylirte Oxybenzoesäuren. Durch den Ersatz des Hydroxylwasserstoffs der Oxybenzoesäuren durch Methyl wird die Wirkung des Hydroxyls wesentlich geändert. Eine von Schuchardt bezogene Probe von Methylsalicylsäure ergab:

Tab. 89. Methylsalicylsäure, $C^6H^4(OCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	17.51	4.93	0.00800
64	24.86	7.00	0.00824
128	34.76	9.79	0.00831
256	47.88	13.49	0.00822
512	65.06	18.35	0.00806
1024	86.92	24.50	0.00806

$K = 0.00815$

Das eingetretene Methyl bewirkt eine ganz ungemeine Schwächung der Salicylsäure; die Constante ist auf einen 12.5 mal geringeren Werth herabgegangen und ist nur noch 1.36 mal so gross, wie die der Benzoesäure. Das Methyl hat also fast völlig die Wirkung des Sauerstoffs compensirt.

Die Methylparaoxybenzoesäure ist die Anissäure. Eine von Trommsdorff bezogene, schön krystallisirte Probe ergab:

Tab. 90. Anissäure, $C^6H^4(OCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	42.7	12.0	0.0032
1024	58.1	16.4	0.0031

$K = 0.0032$

Da p-Oxybenzoesäure die Constante $K = 0.0029$ besitzt, so sieht man, dass auch hier die Aenderung, welche das Hydroxyl hervorgebracht hatte, durch das Methyl theilweise, wenn auch nur in sehr geringem Maasse, wieder aufgehoben worden ist.

Methylderivate der Dioxybenzoesäuren habe ich nur in der Reihe der Protocatechusäure untersuchen können, hier aber vollständig. Vanillinsäure, $COOH : OH : OCH^3 = 1 : 3 : 4$, von Kahlbaum bezogen, ergab:

Tab. 91. Vanillinsäure, $C^6H^3(OH)(OCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 354$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	15.02	4.25	0.00295
128	21.03	5.94	0.00293
256	29.50	8.34	0.00297
512	41.56	11.74	0.00305
1024	56.65	16.01	0.00298

$K = 0.00298$

Die Constante der Protocatechusäure ist 0.0033; der Eintritt des Methyls in das m-Hydroxyl bedingt somit nur eine ganz geringe Schwächung.

Die Isovanillinsäure, $COOH : OH : OCH^3 = 1 : 3 : 4$, habe ich von Dr. Wegscheider (Wien) erhalten.

Tab. 92. Isovanillinsäure, $C^6H^3(OCH^3)(OH).COOH$.

$\mu_\infty = 354$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	30.77	8.69	0.00323
512	42.30	11.95	0.00317
1024	57.87	16.35	0.00313

$K = 0.00318$

Gegen Protocatechusäure erweist sich die Constante gleichfalls kleiner, doch nur in geringem Maasse, so dass die Isovanillinsäure etwas stärker ist, als die Vanillinsäure.

Von der Dimethylprotocatechusäure oder Veratrumsäure habe ich zwei Proben untersucht; die eine hatte mir Dr. Herzig (Wien) gegeben, die andere war von Schuchardt bezogen. Die Messungen stimmen sehr gut.

Tab. 93. Veratrumsäure, $C^6H^3(OCH^3)^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ_1	μ_2	$100\,m$	$100\,k$
256	32.46	32.30	9.18	0.00363
512	44.72	44.71	12.70	0.00361
1024	61.83	61.34	17.44	0.00360

$K = 0.00361$

Veratrumsäure ist stärker, als die beiden Vanillinsäuren, und auch stärker als Protocatechusäure, doch sind die Unterschiede nur gering. Bei den in m- und p-Stellung befindlichen Hydroxylen hat also allgemein der Ersatz des Wasserstoffs durch Methyl keinen erheblichen Einfluss.

An dieser Stelle seien endlich Messungen an der mir von Herzig gegebenen Diäthylprotocatechusäure mitgetheilt. Die Säure ist äusserst schwerlöslich, so dass nur Lösungen von 1024 l untersucht werden konnten.

Tab. 94. Diäthylprotocatechusäure, $C^6H^3(OC^2H^5)^2.COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
1024	59.3	16.95	0.00338

$K = 0.00338$

Die Säure ist etwas schwächer, als Veratrumsäure, was den Analogieen entspricht.

22. Opiansäure, Hemipinsäure und deren Abkömmlinge. Die Präparate zu den nachstehenden Messungen habe ich von R. Wegscheider erhalten, welcher die Constitution dieser Verbindungen klargelegt hat[1]); nur die Hemipinsäure war mir von

1) Monatsh. **3**, 348. 1882.

G. Goldschmiedt gegeben worden, von dem sie durch Oxydation des Papaverins dargestellt wurde.

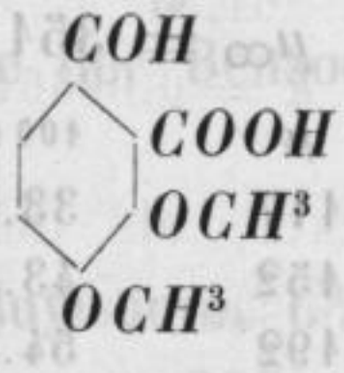
Tab. 95. Opiansäure, $C^6H^2(OCH^3)^2(COH).COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	99.9	28.4	0.0880
256	132.0	37.5	0.0879
512	170.1	48.4	0.0887
1024	212.5	60.4	0.0898

$K = 0.0882$

Nach den Arbeiten des genannten Forschers kommt der Opiansäure die Constitution



zu. Da man nach dem Vorangegangenen weder dem Ortho- noch dem Meta-Oxymethyl einen erheblichen Einfluss auf die Constante zuschreiben darf, so ist die starke Steigerung derselben, auf den 14.7fachen Werth der Benzoesäure, wesentlich der in Orthostellung befindlichen Aldehydgruppe zuzuschreiben, welche demnach annähernd wie Hydroxyl an derselben Stelle wirkt.

Durch Oxydation geht Opiansäure in Hemipinsäure über, welcher daher die Constitution $COOH : COOH : OCH^3 : OCH^3 = 1 : 2 : 3 : 4$ zukommt. Das untersuchte Präparat war mir, wie erwähnt, von Goldschmiedt in Wien geschenkt worden.

Tab. 96. Hemipinsäure, $C^6H^2(OCH^3)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	92.6	26.4	0.147
128	122.7	34.9	0.146
256	156.7	44.6	0.140
512	195.4	55.5	0.135
1024	237.0	67.4	0.136
2048	275.6	78.4	0.139

$K = 0.145$

Hemipinsäure ist, wie zu erwarten war, stärker, als Opiansäure. Sie ist auch etwas stärker, als Phtalsäure ($K = 0.121$), ebenso wie Methylsalicylsäure stärker als Benzoesäure ist.

Tab. 97. α-Hemipinmethylestersäure, $C^6H^2(OCH^3)^2(CO^2CH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	47.4	13.50	0.0165
256	64.4	18.25	0.0160
512	86.7	24.70	0.0158
1024	114.5	32.70	0.0156

$K = 0.0160$

Tab. 98. β-Hemipinmethylestersäure, $C^6H^2(OCH^3)^2(CO^2CH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	117	33.4	0.131
256	152	43.3	0.129
512	192	54.5	0.127
1024	234	66.7	0.131

$K = 0.130$

Den beiden sauren Estern der Hemipinsäure kommt nach den Untersuchungen Wegscheider's die Constitution

α-Ester: 

β-Ester: 

zu. Beide Ester sind, wie zu erwarten ist, schwächer, als die freie Säure, die β-Verbindung nur in geringem Grade, die α-Verbindung erheblich. Der Unterschied liegt in dem Sinne, in welchem er erwartet werden durfte. Denn bei der β-Verbindung ist das Carboxyl von zwei sauerstoffhaltigen Gruppen eingeschlossen, während solche bei der α-Verbindung nur einseitig vorhanden sind. Der erste Umstand wirkt aber, wie sich z. B. bei der β-Resorcylsäure (S. 45) ergeben hatte, ungemein kräftig auf die Steigerung der sauren Eigenschaften ein. Auf diese Ursache mag auch der auffällig grosse Unterschied der Constanten beider isomerer Verbindungen zurückzuführen sein.

23. Die Homologen der Benzoesäure. Von Trommsdorff bezogene *o*-, *p*- und *m*-Toluylsäuren wurden durch mehrfache Krystallisation und Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und ergaben:

Tab. 99. *o*-Toluylsäure, $C^6H^4(CH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	41.33	11.64	0.0120
256	57.05	16.07	0.0120
512	77.54	21.82	0.0119
1024	103.4	29.12	0.0117

$K = 0.0120$

Durch den Eintritt des Methyls an die Orthostelle ist merkwürdiger Weise die Constante der Benzoesäure auf ihren doppelten Werth gestiegen.

Tab. 100. *m*-Toluylsäure, $C^6H^4(CH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	27.43	7.74	0.00507
256	38.54	10.85	0.00516
512	53.44	15.05	0.00521
1024	72.50	20.42	0.00512

$K = 0.00514$

Von der Metastelle aus hat Methyl die Constante um ein Geringes herabgedrückt, wie es in den meisten Fällen geschieht. Das Gleiche gilt für die *p*-Toluylsäure.

Tab. 101. *p*-Toluylsäure, $C^6H^4(CH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	38.70	10.9	0.00521
512	52.82	14.9	0.00509
1024	72.64	20.5	0.00515

$K = 0.00515$

Die Constanten der *m*- und *p*-Verbindung sind innerhalb der Versuchsfehler gleich.

Die mit den vorstehenden drei Verbindungen isomere α-Toluylsäure oder Phenylessigsäure, $C^6H^5.CH^2.COOH$, ergiebt gleichfalls einen naheliegenden Werth. Die untersuchte Probe stammte von Schuchardt.

Tab. 102. α-Toluylsäure, $C^6H^5.CH^2.COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	14.80	4.11	0.00550
64	20.56	5.79	0.00556
128	28.79	8.13	0.00562
256	40.12	11.31	0.00563
512	54.83	15.42	0.00550
1024	76.02	21.41	0.00570

$K = 0.00556$

Die Essigsäure ist durch den Eintritt des negativen Phenyls im Verhältniss 1 : 3.1 stärker geworden; die Constante der Benzoesäure aber ist nicht erreicht.

Durch den Eintritt des Phenyls in die Propionsäure können zwei verschiedene Säuren entstehen, welche beide bekannt sind; α-Phenylpropionsäure ist Hydratropasäure und β-Phenylpropionsäure ist Hydrozimmtsäure. Ich habe beide untersucht; eine Probe der ersteren wurde mir von Dr. Beckmann freundlichst durch Reduction käuflicher Atropasäure mit Natriumamalgam und Destilliren in Wasserdampf hergestellt. Hydrozimmtsäure wurde auf gleiche Weise gewonnen.

Tab. 103. Hydratropasäure, $CH^3.CH(C^6H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	17.80	5.04	0.00418
128	25.13	7.10	0.00424
256	35.00	9.92	0.00427
512	48.84	13.83	0.00432
1024	66.62	18.89	0.00429

$K = 0.00425$

Da Propionsäure die Constante 0.00134 besitzt, so bewirkt das Phenyl in der α-Stelle hier eine Verstärkung um das 3.2fache. Ein

gleiches Verhältniss, 3.1, wurde bei den ganz analogen Stoffen Essigsäure und α-Toluylsäure gefunden.

Tab. 104. Hydrozimmtsäure, $C^6H^5.CH^2.CH^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	13.17	3.73	0.00226
128	18.49	5.25	0.00227
256	25.76	7.31	0.00225
512	35.91	10.20	0.00230
1024	49.08	13.90	0.00228

$K = 0.00227$

Wie sich erwarten liess, wirkt das Phenyl von der β-Stellung aus weit schwächer; die Steigerung der Propionsäureconstante beträgt nur noch das 1.7fache. Zwischen beiden isomeren Säuren besteht das Verhältniss 1 : 1.9.

Von höheren Homologen der Benzoesäure habe ich noch die Cuminsäure oder p-Isopropylbenzoesäure untersucht.

Tab. 105. Cuminsäure, $C^3H^3.C^6H^4.COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	52.15	14.71	0.00496
1024	70.92	20.20	0.00500

$K = 0.0050$

Wegen der geringen Löslichkeit der Cuminsäure, die nur Lösungen von 512 l ab, mit 0.03% Substanz, zu untersuchen gestattet, ist die Constante etwas unsicherer zu bestimmen, wiewohl die beiden Messungen gut stimmen. Gegenüber der Benzoesäure ($K = 0.0060$) macht sich eine geringe Schwächung durch das in Parastellung befindliche Isopropyl geltend.

24. Hydroxylirte Homologen der Benzoesäure. Die α-Toluylsäure giebt durch den Eintritt von Hydroxyl in den Essigsäurerest Mandelsäure.

Tab. 106. Mandelsäure, $C^6H^5.CH(OH).COOH$.

$\mu_\infty = 353$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	38.53	10.92	0.0419
64	53.21	15.08	0.0419
128	72.64	20.57	0.0415
256	98.00	27.74	0.0416
512	129.5	36.64	0.0414
1024	167.5	47.37	0.0416

$K = 0.0417$

Die Constante hat sich gegenüber der der α-Toluylsäure auf das 7.5 fache vermehrt. Für Propionsäure und Milchsäure, welche jenen beiden Säuren vergleichbar sind, beträgt der Factor 10, kommt also jenem nahe.

Durch Eintritt von Hydroxyl in die Hydratropasäure oder Hydrozimmtsäure entstehen zahlreiche isomere Säuren von sehr verschiedener Leitfähigkeit. Ich habe von ihnen folgende untersucht:

Tab. 107. Tropasäure, $CH^2(OH).CH(C^6H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	23.58	6.70	0.00752
128	32.88	9.34	0.00752
256	45.65	12.98	0.00754
512	62.32	17.71	0.00745
1024	83.89	23.85	0.00730

$K = 0.00750$

Tropasäure verhält sich zur Hydratropasäure ihrer Constitution nach wie Propion- zu β-Oxypropionsäure. Das Verhältniss der Constanten beiderseits ist 1 : 1.8 und 1 : 2.3, kommt sich also nahe. Dass das β-Hydroxyl bei der Hydratropasäure etwas schwächer wirkt, stimmt mit anderweitigen Erfahrungen überein, und die beobachtete Leitfähigkeit steht somit mit der angenommenen Constitution in vollem Einklang. Die untersuchte Probe war von Schuchardt bezogen.

In der isomeren Phloretinsäure, die ebenfalls ein Abkömmling der Hydratropasäure ist, befindet sich das Hydroxyl im Benzolkern, und zwar in der Parastellung. Ich habe von derselben zwei Proben untersuchen können, die eine stammte aus den Samm-

lungen des Wiener Polytechnikums, die zweite hatte mir v. Barth geschenkt.

Tab. 108. Phloretinsäure, $CH^3.CH(C^6H^4OH).COOH$.

$\mu_\infty = 376$.

v	μ_1	μ_2	$100\,m$	$100\,k$
64	12.53	12.45	3.55	0.00204
128	17.69	17.39	4.98	0.00204
256	24.78	24.36	6.98	0.00205
512	33.93	34.10	9.67	0.00203
1024	46.26	47.25	13.29	0.00200

$K = 0.00203$

Die Constante der Hydratropasäure beträgt 0.00425, und das Para-Hydroxyl hat, genau wie bei der Benzoesäure, den Werth desselben auf etwas weniger als die Hälfte heruntergedrückt. Von dieser interessanten Beziehung werden unten noch weitere Beispiele gegeben werden.

Eine dritte isomere Verbindung, die als Abkömmling der Hydrozimmtsäure erkannt worden ist, ist die Hydroparacumarsäure, $C^6H^4(OH).CH^2.CH^2.COOH$. Die untersuchte Probe stammte gleichfalls aus den Sammlungen des Wiener Polytechnikums.

Tab. 109. Hydroparacumarsäure, $C^6H^4OH.C^2H^4.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	16.28	4.62	0.00175
256	22.75	6.46	0.00174
512	31.66	8.99	0.00174
1024	43.40	12.33	0.00170

$K = 0.00173$

Gegenüber der Muttersubstanz, der Hydrozimmtsäure ($K = 0.00227$) macht sich wiederum eine Schwächung durch das Para-Hydroxyl geltend, dieselbe beträgt aber in diesem Falle weniger als sonst, 1.3 statt 2. Ich glaubte deshalb anfangs, dass die Constante falsch bestimmt sei, doch ergaben Messungen an einem Präparat, das mir v. Barth geschenkt hatte, ganz übereinstimmende Zahlen. Es wird also auch in diesem Falle die Ursache der geringeren

Wirkung in der grösseren Entfernung des Benzolringes mit dem *p*-Hydroxyl zu suchen sein.

25. Ungesättigte Säuren. Die Berechnung meiner älteren Messungen an Acrylsäure ergiebt:

Tab. 110*. Acrylsäure, $C^2H^3.COOH$.

$\mu_\infty = 360.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	7.53	2.09	0.00558
16	10.6	2.95	0.00560
32	14.7	4.11	0.00550
64	20.3	5.64	0.00527
128	28.3	7.82	0.00518
256	39.1	10.85	0.00516
512	53.6	14.90	0.00509
1024	73.0	20.30	0.00506

$K = 0.0056$

Mit Rücksicht auf die mehrfach erwähnten Verhältnisse meiner älteren Messungen ist $K = 0.0056$ zu setzen. Die Zahl ist 4.2 mal so gross, wie die der um zwei Wasserstoffatome reicheren Propionsäure.

Die Tabellen für die nächsten Homologen sind bereits früher (Tab. 42—45) mitgetheilt worden; hier mögen die Werthe der Constanten nochmals zusammengestellt werden:

Crotonsäure	$C^3H^5.COOH$	0.00204
Isocrotonsäure	- -	0.00360
Tiglinsäure	$C^4H^7.COOH$	0.00096
Angelicasäure	- -	0.00501

Buttersäure hat 0.00149, Valeriansäure 0.00161; während also beide Crotonsäuren der um H^2 reicheren Buttersäure überlegen sind, bleibt von den Säuren $C^4H^7.COOH$ die Tiglinsäure bedeutend hinter der Valeriansäure zurück.

Von höheren Homologen habe ich zunächst die Hydrosorbinsäure (aus Sorbinsäure durch Natriumamalgam dargestellt) untersucht. Sie ergab:

Tab. 111. Hydrosorbinsäure, $C^5H^9.COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	9.73	2.74	0.00241
64	13.70	3.84	0.00239
128	19.36	5.42	0.00242
256	27.02	7.58	0.00243
512	37.40	10.48	0.00240
1024	51.10	14.35	0.00235

$K = 0.00241$

Die Leitfähigkeit der Hydrosorbinsäure schliesst sich der der Capronsäure ($K = 0.00145$) in der gewöhnlichen Weise an. Sehr auffällig erweist sich dagegen die Sorbinsäure.

Tab. 112. Sorbinsäure, $C^5H^7.COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	16.2	4.58	0.00171
256	22.8	6.43	0.00172
512	31.9	9.01	0.00174
1024	44.3	12.52	0.00174

$K = 0.00173$

Die Constante ist zwar der der Capronsäure überlegen, sie ist dagegen geringer, als die der um zwei Wasserstoffatome reicheren Hydrosorbinsäure. Der Fall steht indessen nicht vereinzelt da. Tiglinsäure leitet gleichfalls schlechter, als Valeriansäure, und es steht zu vermuthen, dass in beiden Fällen gleiche Ursachen die Abweichung von dem gewöhnlichen Verhalten bedingen.

Wie bekannt, erhält man bei der Darstellung der Sorbinsäure dieselbe zunächst als ein heftig riechendes Oel, welches bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien erst die gewöhnlichen fast geruchlosen Krystalle giebt. Der ursprünglichen Annahme, dass beide Stoffe isomer sind, widersprechen Fittig und Barringer[1]), welche die flüssige »Parasorbinsäure« für unreine Sorbinsäure halten. Da indessen immerhin die Möglichkeit vorliegt, dass es sich um einen Fall von isomerer Umwandlung wie z. B. bei der Croton- und Isocrotonsäure handelt, so habe ich es nicht für überflüssig gehalten, auch die flüssige Säure auf ihre Leitfähigkeit zu untersuchen. Unmittelbar nach dem Umdestilliren mit Wasserdampf erhielt ich:

1) L. A. **161**, 325. 1871.

Tab. 113. Parasorbinsäure, $C^5H^7.COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
27	7.60	2.15	0.00175
54	10.74	3.04	0.00176
108	14.84	4.23	0.00173
216	20.88	5.95	0.00174
432	28.99	8.20	0.00170
864	40.42	11.45	0.00172

$K = 0.00173$

Die Constante der flüssigen Sorbinsäure stimmt vollkommen mit der der festen überein und beide Stoffe sind in Uebereinstimmung mit Fittig und Barringer nicht für isomer, sondern für gleich zu halten.

Eine mit der Hydrosorbinsäure isomere Verbindung, α-Methyl-β-Aethyl-Acrylsäure[1]), habe ich von Lieben erhalten.

Tab. 114. Methyläthylacrylsäure, $C^5H^9.COOH$.

$\mu_\infty = 354$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
38.18	7.24	2.05	0.00112
76.36	10.20	2.88	0.00112
152.7	14.39	4.02	0.00110
305.4	20.12	5.63	0.00110
610.9	27.57	7.73	0.00106
1222	38.28	10.80	0.00107

$K = 0.00111$

Die Säure ist auffallend schwach; die Constante bleibt hinter der der gesättigten Fettsäuren zurück und ist nur wenig grösser, als die der Tiglinsäure. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass sie dieser ähnlich constituirt ist.

26. Zimmtsäure und Verwandtes. Die gleichen Beziehungen, welche oben an der Hydrozimmtsäure und Hydratropasäure besprochen wurden, liegen bei den ungesättigten Verbindungen vor: Atropasäure ist α-Phenylacrylsäure, Zimmtsäure ist die entsprechende β-Verbindung. Beide Stoffe verhalten sich vollkommen ihrer Constitution gemäss.

1) Lieben und Zeisel, Monatsh. 4, 70. 1883.

Tab. 115. Atropasäure, $CH^2 : C(C^6H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	44.75	12.72	0.0145
256	61.02	17.35	0.0142
512	82.89	23.58	0.0142
1024	111.4	31.6	0.0143
2048	145.7	41.4	0.0143

$K = 0.0143$

Die Hydratopasäure hat durch den Austritt zweier Wasserstoffatome eine bedeutende Vergrösserung der Constanten auf etwa den dreifachen Werth erfahren. Zwischen Propion- und Acrylsäure beträgt das Verhältniss 4.2. Das Verhältniss zwischen Acrylsäure und Atropasäure endlich ist 1 : 2.6, etwas kleiner als das zwischen Propionsäure und Hydratropasäure 1 : 3.2.

Tab. 116. Zimmtsäure, $CH(C^6H^5) : CH.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	32.16	9.11	0.00357
512	44.46	12.59	0.00354
1024	61.33	17.34	0.00355

$K = 0.00355$

Entsprechend der entfernteren Stellung des negativen Phenyls ist Zimmtsäure erheblich schwächer, als Atropasäure. Das Verhältniss der Constanten (1 : 4) ist grösser, als in ähnlichen Fällen. Zimmtsäure ist daneben aber auch schwächer, als Acrylsäure. Dies ist der erste Fall, dass durch den Eintritt des Phenyls eine Verkleinerung der Constanten erfolgt. Indessen scheint eine Erklärung der Anomalie nicht aussichtslos, wenn man bedenkt, dass bei der Zimmtsäure, ebenso wie bei den Crotonsäuren, zwei räumlich isomere Formen möglich sein müssen und dass in solchen Fällen die gewöhnlichen Beziehungen Ausnahmen erleiden, wie sich das bei der Tiglinsäure und den β-Chlorcrotonsäuren (S. 37 und 40) bereits gezeigt hat.

Von den im Kerne hydroxylirten Zimmtsäuren oder Cumarsäuren habe ich zunächst die Paraverbindung (aus den Sammlungen des Wiener Polytechnikums) untersucht.

Tab. 117. Paracumarsäure, $C^6H^4(OH).C^2H^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	18.09	5.14	0.00217
256	25.19	7.16	0.00216
512	34.77	9.88	0.00212
1024	47.90	13.63	0.00210

$K = 0.00216$

Wiederum erweist sich das Para-Hydroxyl schwächend; die Constante der Paracumarsäure ist 1.6 mal kleiner, als die der Zimmtsäure. Das Verhältniss ist infolge der grösseren Entfernung des *p*-Oxyphenyls nicht so gross, wie bei der Benzoesäure.

Ganz unerwartete Verhältnisse zeigen dagegen die Orthoverbindungen. Cumarsäure ergab:

Tab. 118. *o*-Cumarsäure, $C^6H^4(OH).C^2H^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	25.25	7.16	0.00216
512	34.83	9.90	0.00213
1024	48.22	13.71	0.00213

$K = 0.00214$

Cumarsäre ist trotz ihres Ortho-Hydroxyls schwächer, als Zimmtsäure und hat nahezu dieselbe Constante, wie die Paracumarsäure. Dass hier kein Irrthum vorliegt, zeigt das ganz ähnliche Verhalten der Umbellsäure (aus den Sammlungen des Wiener Polytechnikums).

Tab. 119. Umbellsäure, $C^6H^3(OH)^2.C^2H^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	16.89	4.82	0.00190
256	23.68	6.72	0.00189
512	32.53	9.24	0.00184
1024	44.90	12.50	0.00182

$K = 0.00188$

Umbellsäure enthält ein Hydroxyl an der Ortho-, das zweite an der Parastelle des Benzolkerns. Als Paraoxyorthocumarsäure ist sie schwächer, als diese, sie ist aber auch schwächer, als die Paracumar-

säure, obwohl sie deren Orthooxyderivat ist. Das Orthohydroxyl dieser ungesättigten Säuren wirkt also nicht erhöhend, sondern vermindernd auf die Constante ein. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch dies auffallende Verhalten sich durch die von Wislicenus[1]) angestellten Betrachtungen wird aufklären lassen.

Bei den Monobromzimmtsäuren finden ersichtlicher Weise gleiche Verhältnisse statt, wie bei den Monochlorcrotonsäuren. Die aus Zimmtsäuredibromid entstandene sogenannte α- und β-Bromzimmtsäure sind beide als räumlich isomere Verbindungen aufzufassen[2]), welche Brom am ersten Kohlenstoff neben dem Carboxyl enthalten und den Formeln

$$\begin{matrix} H \\ C^6H^5 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} Br \\ COOH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} Br \\ COOH \end{matrix}$$

entsprechen.

Meine Messungen, die ich an neuerdings wieder hergestellten Präparaten ausführte, ergaben:

Tab. 120. α-Bromzimmtsäure, $C^6H^5.CH:CBr.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
111	246	69.7	1.44
222	280	79.6	1.40
444	309	87.8	1.42
888	329	93.4	1.49

$K = 1.44$

Tab. 121. β-Bromzimmtsäure, $C^6H^5.CH:CBr.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
441	165.0	46.9	0.094
882	204.7	58.2	0.092
1764	246.2	69.7	0.092

$K = 0.093$

Der Unterschied beider Constanten ist sehr bedeutend, er entspricht dem Verhältniss 1 : 55. Für die α-Verbindung ist in Ueber-

1) a. a. O. S. 51.

2) Wislicenus, a. a. O. S. 48.

einstimmung mit Wislicenus die correspondirende Lage von Phenyl und Carboxyl anzunehmen, für die β-Verbindung die von Wasserstoff und Carboxyl. Der Unterschied beider Stoffe ist sehr viel bedeutender, als bei den Crotonsäuren, denn bei diesen handelt es sich um den Austausch zweier basischer Substituenten von verschiedener Stärke, Wasserstoff und Methyl, während im vorliegenden Falle ein saurer, Phenyl, und ein basischer, Wasserstoff, ihren Platz wechseln.

Was schliesslich das Verhältniss zur Zimmtsäure anlangt, so hat die α-Bromverbindung eine 450mal grössere Constante, während die der β-Verbindung nur den 26fachen Werth aufweist. Da zwischen den beiden Crotonsäuren und ihren α-Chlorverbindungen übereinstimmend der Factor 1 : 36 beobachtet worden war, so liegt der Schluss nahe, dass als der β-Bromzimmtsäure entsprechend die gewöhnliche Zimmtsäure aufgefasst werden muss, während die der α-Säure entsprechende Configuration noch unbekannt ist. Somit wäre die gewöhnliche Zimmtsäure mit der Formel $\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} H \\ COOH \end{matrix}$, in welcher Carboxyl und Wasserstoff correspondirende Plätze einnehmen, zu bezeichnen. Der isomeren Verbindung würde dann die Formel $\begin{matrix} H \\ C^6H^5 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} H \\ COOH \end{matrix}$ und eine Constante vom angenäherten Werth $K = 0.05$ zukommen. Wislicenus hat (a. a. O. S. 48) für die bekannte Zimmtsäure die letztere Formel als die wahrscheinlichere angenommen, doch stellt sie unzweifelhaft die weniger begünstigte Configuration dar, und es erscheint auffällig, dass bisher nur diese erhalten sein sollte. Auch müsste, wenn Zimmtsäure und α-Bromzimmtsäure zusammengehören sollten, für den durch den Eintritt des Broms bedingten Factor der beispiellos grosse Werth 450 angenommen werden. Diese Umstände sprechen so entschieden gegen die letztere Formel, dass mir dieselbe ganz unzulässig erscheint.

Aus beiden Bromzimmtsäuren entsteht durch Abspaltung von Bromwasserstoff Phenylpropiolsäure, welche folgende Leitfähigkeit besitzt.

Tab. 122. Phenylpropiolsäure, $C^6H^5C^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
60	158.5	44.9	0.61
120	196.6	55.8	0.59
240	237.8	67.5	0.58
480	274.8	78.0	0.58
960	305.5	86.7	0.59

$K = 0.59$

Die Constante ist viel grösser, als die der β-Bromzimmtsäure ($K = 0.093$); es zeigt sich also wiederum der Fall, dass aus einer bromhaltigen Säure durch Abspaltung von Bromwasserstoff eine stärkere Säure entsteht. Für die α-Verbindung ist das freilich nicht der Fall, da deren Constante die der Phenylpropiolsäure um das 2.4-fache übertrifft.

Endlich sei noch als hierher gehörig die o-Nitrophenylpropiolsäure erwähnt. Ein mehrfach umkrystallisirtes technisches Product ergab:

Tab. 123. o-Nitrophenylpropiolsäure, $C^6H^4NO^2.C^2.COOH$.

$\mu_\infty = 349$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	272	77.9	1.08
512	301	86.2	1.05
1024	322	92.1	1.05

$K = 1.06$

Die Constante ist nicht ganz doppelt so hoch, als die der Muttersubstanz, während bei o-Nitrobenzoesäure der Factor mehr als 100 beträgt. Die Verhältnisse liegen ähnlich, wie bei der Nitrophenylglycolsäure (S. 20) und lassen sich auf gleiche Weise erklären.

27. Zweibasische Säuren. An einer früheren Stelle habe ich bereits angedeutet (S. 21), dass das Dissociationsgesetz zweibasischer Säuren keineswegs identisch ist mit dem eines Gases, von dem jede Molekel in drei andere zerfällt, sondern dass es sich vielmehr um die Superposition und gegenseitige Bedingtheit zweier Dissociationsvorgänge binären Charakters handelt. Denn die Dissociation der zweibasischen Säuren erfolgt nicht nach dem Schema $H^2R'' = H + H + R''$, sondern nach den beiden Formeln $H^2R'' = H + HR''$ und $HR'' = H + R''$. Glücklicherweise ist bei niedrigeren Phasen

der Dissociation, bis $m = 0.5$ etwa, der erste Vorgang bei weitem überwiegend, so dass die auf das Molekulargewicht bezogenen Leitfähigkeitswerthe sich noch gut der einfachen Dissociationsformel anschliessen, und nur wenn die Dissociation nach der Formel $H^2R = H + HR$ mehr als die Hälfte der vorhandenen Molekeln ergriffen hat, beginnt der Vorgang nach der zweiten Formel $HR'' = H + R''$ merklich zu werden. Es lässt sich dies auch aus der von Arrhenius entwickelten Theorie der isohydrischen Lösungen[1]) ableiten, nach welcher ein wenig dissociirter Stoff, hier $H + R''$, durch die Gegenwart eines stark dissociirten mit einem gleichen Jon, hier $H + HR''$, einen starken Rückgang seiner Dissociation erfährt.

Demgemäss lassen sich also auch für zweibasische Säuren Dissociationsconstanten bestimmen, wenn man die Rechnungen ganz wie früher ausführt, und nur solche Werthe der Leitfähigkeit benutzt, für welche $m < 0.5$ ist; dieselben beziehen sich alsdann auf das erste oder stärkste Säurewasserstoffatom. Sind die Leitfähigkeiten, wie in vielen der untersuchten Fälle sich herausgestellt hat, grösser als 0.5 des Grenzwerthes einbasischer Säuren, so ist eine genaue Berechnung der Constanten nicht mehr ausführbar. Doch lassen sich noch einigermaassen Schätzungen ausführen, wenn man die Verdünnungen aufsucht, bei welchen die verschiedenen Säuren gleiche oder annähernd gleiche relative Leitfähigkeit haben; die Constanten verhalten sich dann umgekehrt wie diese »correspondirenden« Verdünnungen.

Die Bestimmnng des Maximalwerthes der Leitfähigkeit zweibasischer Säuren endlich ist zur Zeit nicht auszuführen, da es sich zunächst um die Wanderungsgeschwindigkeit des Jons HR'' handelt. Ich habe mir daher mit Schätzungen geholfen, welche auf Grundlage der in einer früheren Arbeit[2]) mitgetheilten allgemeinen Ergebnisse über den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und der Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen in ganz genügender Annäherung möglich sind.

Nachstehend theile ich zunächst Messungen an Gliedern der Oxalsäurereihe mit, und schliesse daran die Besprechung der aus ihnen entstehenden mannigfaltigen Abkömmlinge.

---

1) Ztschr. f. physikal. Ch. **2**, 296. 1888.
2) Ztschr. f. physikal. Ch. **2**, 840. 1888.

Tab. 124. Oxalsäure, $(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 365$ (?).

v	μ	$100\,m$
32	267	73.1
64	299	81.9
128	324	89.0
256	346	94.7
512	364	—
1024	383	—
2048	409	—

Oxalsäre ist schon bei einer Verdünnung von 32 l weit über die Hälfte dissociirt, so dass eine Berechnung der Constanten aus diesen Zahlen nicht möglich ist. Auch unter Benutzung der Leitfähigkeit bei höheren Concentrationen lässt sich kein sicheres Ergebniss gewinnen, denn wenn man die Wanderungsgeschwindigkeit des Jons *COOH.COO* etwas grösser als die der Essigsäure, also $\mu_\infty = 365$ setzt, so nimmt die aus den Einzelwerthen berechnete Constante nicht zu, wie bei allen anderen zweibasischen Säuren, sondern ab. Versuchsfehler bedingen diese unerwartete Erscheinung sicher nicht. Ich habe dieselbe einstweilen nicht weiter verfolgt und behalte mir vor, seinerzeit darauf zurückzukommen. Um einen Anhaltspunkt für weitere Vergleiche zu haben, sei bemerkt, dass die Constante der Oxalsäure sich auf rund $K = 10$ schätzen lässt.

Schon das zweite Glied der Reihe, die Malonsäure, ergiebt bei der Berechnung eine grosse Beständigkeit der Constanten, dissociirt sich also wie eine einbasische Säure, indem das zweite Carboxyl innerhalb des untersuchten Gebietes fast ganz unthätig bleibt; erst über 1000 l hinaus macht sich seine Wirkung geltend.

Tab. 125. Malonsäure, $CH^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 358$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	53.07	14.85	0.159
32	72.32	20.20	0.159
64	97.15	27.15	0.158
128	128.5	35.9	0.157
256	165.9	46.4	0.157
512	208.8	58.6	0.162
1024	253.2	70.8	0.168
2048	294.5	82.3	0.187

$K = 0.158$

Die Malonsäure ist bedeutend schwächer, als die Oxalsäure; die Constante ist etwa 60 mal kleiner. Um so viel geringer ist der gegenseitige Einfluss der Carboxyle durch die Zwischenlagerung der Gruppe CH^2 geworden.

Auch die weiteren Glieder der Oxalsäurereihe dissociiren sich wie einbasische Säuren; die Constante der Bernsteinsäure ändert sich durch das ganze untersuchte Gebiet nicht.

Tab. 126. Bernsteinsäure, $C^2H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	11.40	3.20	0.00662
32	16.03	4.50	0.00662
64	22.47	6.32	0.00667
128	31.28	8.80	0.00664
256	43.50	12.24	0.00668
512	59.51	16.75	0.00659
1024	81.64	22.95	0.00668
2048	109.5	30.82	0.00671

$K = 0.00665$

Der Werth von K hat gegen Malonsäure wiederum stark abgenommen, doch bei weitem nicht in dem Maasse, wie zwischen Oxalsäure und Malonsäure, wo das Verhältniss etwa 60 : 1 ist, während es hier 24 : 1 beträgt.

Noch geringer werden stufenweise die Verschiedenheiten der Constanten für die weiteren Homologen. Glutarsäure und Adipinsäure habe ich in vollkommen reinem Zustande von Wislicenus erhalten; Korksäure und Sebacinsäure waren käufliche, durch Umkrystallisiren gereinigte Präparate und Pimelinsäure fand sich in den Sammlungen des hiesigen Institutes vor.

Tab. 127. Glutarsäure, $C^3H^6(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 354$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	19.00	5.37	0.00476
128	26.48	7.48	0.00472
256	36.82	10.43	0.00475
512	51.00	14.42	0.00475
1024	70.02	19.80	0.00477

$K = 0.00475$

Die Constante der Bersteinsäure verhält sich zu der der Glutarsäure, wie 1.4 : 1 ; die grossen Sprünge zwischen den drei ersten Gliedern sind verschwunden. Der wesentlichste Theil des gegenseitigen Einflusses der Carboxyle ist demnach auf die durch zwei zwischengelagerte Kohlenstoffatome gemessene Entfernung beschränkt und darüber hinaus bleibt nur ein geringer Rest der Wirkung übrig.

Tab. 128. Adipinsäure, $C^4H^8(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	11.92	3.39	0.00372
64	16.74	4.76	0.00372
128	23.48	6.67	0.00372
256	32.57	9.25	0.00369
512	45.22	12.85	0.00370
1024	62.06	17.65	0.00369

$K = 0.00371$

Tab. 129. Pimelinsäure, $C^5H^{10}(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 351.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	16.42	4.68	0.00359
128	23.03	6.57	0.00361
256	31.91	9.10	0.00356
512	44.16	12.59	0.00354
1024	60.88	17.37	0.00356

$K = 0.00357$

Tab. 130. Korksäure, $C^6H^{12}(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 351.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	14.00	4.00	0.00261
128	19.52	5.55	0.00255
256	27.24	7.78	0.00257
512	38.36	10.96	0.00263
1024	52.34	14.95	0.00257

$K = 0.00258$

Tab. 131. Sebacinsäure, $C^8H^{16}(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	26.25	7.50	0.00237
512	36.09	10.30	0.00231
1024	50.08	14.32	0.00234

$K = 0.00234$

Alle diese Säuren zeigen sehr gleichförmige Verhältnisse; die Constanten nehmen langsam und regelmässig ab. Nur bei der Pimelinsäure ist ein Werth gefunden worden, der sich nicht völlig regelmässig in die Reihe fügt. Indessen ist derselbe auch ohnedies ein wenig zweifelhaft, da die geringe Menge des vorgefundenen Präparates eine eingehende Prüfung und Reinigung verhinderte. Die letzten Säuren kommen in ihrer Leitfähigkeit der Essigsäure, $K = 0.00180$, und den höheren Fettsäuren ($K = 0.0015$) bereits nahe, zum Zeichen, dass der gegenseitige Einfluss der Carboxyle bereits sehr gering geworden ist. Gleichzeitig findet sich hier wiederum ein Beweis für die Richtigkeit der Auffassung der Electrolyse zweibasischer Säuren. Berechnet man nämlich die Dissociationsconstante z. B. für Sebacinsäure unter der Voraussetzung, beide Carboxyle dissociirten sich d. h. bezieht man sie auf ein Aequivalent, so erhält man, abgesehen von der schlechten Uebereinstimmung, $K = 0.0011$, also kleiner, als die der schwächsten Fettsäuren. Ein derartiges Ergebniss steht aber im Widerspruch mit der ausnahmslos durch die Wechselwirkung der Carboxyle eintretenden Verstärkung der Leitfähigkeit und beweist somit die Unzulässigkeit der gemachten Voraussetzung.

Neben den eigentlich homologen Säuren, die vorstehend Erwähnung fanden, habe ich eine Reihe von Abkömmlingen derselben mit »verzweigten« Ketten untersucht. Zunächst theile ich die Berechnung meiner älteren Messungen an methylirten und äthylirten Malonsäuren mit.

Tab. 132*. Methylmalonsäure, $CH(CH^3)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 357.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	39.8	11.15	0.087
32	54.8	15.36	0.087
64	74.2	20.79	0.085
128	99.5	27.90	0.083
256	131	36.70	0.083
512	168	47.1	0.082
1024	209	58.6	0.081

$K = 0.087$

Tab. 133*. Aethylmalonsäure, $CH(C^2H^5)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	47.2	13.26	0.127
32	64.5	18.14	0.126
64	87.0	24.46	0.124
128	115	32.35	0.121
256	149	41.9	0.118
512	188	52.8	0.116
1024	229	64.4	0.114

$K = 0.127$

Tab. 134*. Dimethylmalonsäure, $C(CH^3)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	37.2	10.45	0.0762
32	51.6	14.50	0.0770
64	70.5	19.82	0.0766
128	95.1	26.73	0.0762
256	126	35.4	0.0758
512	162	45.6	0.0746
1024	204	57.4	0.0755
2048			

$K = 0.077$

In den vorstehenden Tabellen nehmen, wie überall bei meinen älteren Messungen, infolge der mehrfach erwähnten Fehlerquelle die Constanten langsam ab. Die ersten Werthe verdienen das meiste Zutrauen.

Da die Constante der Malonsäure 0.158 beträgt, so sieht man, dass sämmtliche substituirten Malonsäuren schwächer sind, als ihre Muttersubstanz, und zwar bewirkt der Eintritt eines Aethyls eine geringere Schwächung, als der eines Methyls; am schwächsten ist die Dimethylmalonsäure. Es hält schwer, sich eine plausible Vorstellung über die Ursache dieser Verhältnisse zu bilden.

Im Gegensatz zu den methylirten Malonsäuren ist die Methylbernsteinsäure oder gewöhnliche Brenzweinsäure stärker als ihre Muttersubstanz. Ich habe darauf schon in meiner älteren Abhandlung hingewiesen, und finde an neuen Präparaten dasselbe Ergebniss.

Tab. 135. Brenzweinsäure, $C^2H^3(CH^3)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 354$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	18.17	5.14	0.0087
64	25.44	7.18	0.0087
128	35.32	9.98	0.0086
256	48.78	13.81	0.0086
512	66.60	18.83	0.0085
1024	90.38	25.50	0.0085
2048	121.1	34.30	0.0087

$K = 0.0086$

In gleichem Sinne von der Bernsteinsäure verschieden sind die von Bischoff[1]) dargestellten und von P. Walden untersuchten räumlich isomeren symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren.

Tab. 136. Anti-Diäthylbernsteinsäure, $C^2H^2(C^2H^5)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	34.9	9.95	0.0343
64	48.2	13.74	0.0342
128	65.8	18.75	0.0338
256	88.3	25.15	0.0330
512	115.8	33.1	0.0320
1024	146.2	41.7	0.0291
2048	176.3	50.3	0.0249

$K = 0.0343$

1) Ber. d. chem. Ges. **21**, 2089. 1888.

Tab. 137. Para-Dimethylbernsteinsäure, $C^2H^2(C^2H^5)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 351.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	29.7	8.47	0.0245
64	41.2	11.75	0.0245
128	57.3	16.34	0.0249
256	77.0	21.95	0.0241
512	102.3	29.2	0.0235
1024	132.8	37.9	0.0225
2048	165.6	47.3	0.0207

$K = 0.0245$

Die Werthe der Constanten zeigen gleichfalls, ebenso wie bei den von mir in Riga ausgeführten Bestimmungen[1]), eine anfangs langsame, später schnellere Abnahme in Folge ammoniakhaltigen Wassers, doch lassen sich die ersten Werthe als bis auf 1 oder 2 Procent sicher ansehen.

Beide Säuren sind ganz erheblich stärker, als Bernsteinsäure, deren Constante $K = 0.00665$ beträgt. Die Verhältnisszahlen sind 5.2 und 3.7. In der schwächeren Parasäure sind vermuthlich die Atome so geordnet, dass ein vollständigerer innerer Ausgleich der wirksamen Affinitäten möglich ist, als in der Antisäure, so dass die Wirkung nach aussen geringer ist. Wieweit dieser Schluss mit den Anschauungen über die räumliche Anordnung der Atome in beiden Säuren im Einklange steht, muss zunächst dem Entdecker derselben zu erörtern überlassen bleiben.

28. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxalsäure.

Tab. 138. Oxaminsäure, $CONH^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	146.4	40.3	0.85
64	183.5	50.5	0.81
128	226.2	62.3	0.80
256	265.5	73.2	0.78
512	300.2	82.7	0.77
1024	327.0	90.1	0.80

$K = 0.80$

1) Die vorstehenden Messungen wurden gleichfalls in Riga gemacht.

Tab. 139. Oxalursäure, $CONHCONH^2.COOH$.

$\mu_\infty = 360$.

v	μ	m
64	284	78.9
128	311	86.4
256	330	91.7
512	342	94.8
1024	350	97.3

$K = 4.5$

Beide Säuren leiten sehr gut und kommen bei höheren Verdünnungen ihrem Maximum ganz nahe. Während sich aber bei der Oxaminsäure die Constante noch einigermaassen berechnen lässt (die Fehler machen sich mit dem 4- bis 10fachen Betrage geltend), so geht das bei der Oxalursäure nicht an, und man muss sich dort mit einer Schätzung begnügen.

Vergleicht man die Zahl mit der der Oxalsäure $K = 10$, so ergiebt sich, dass die Amidgruppe die Constanten auf etwa den zwölften Theil ihres Werthes herabgedrückt hat. Der Harnstoffrest dagegen übt nur einen sehr unerheblichen Einfluss aus; die Constante der Oxalursäure ist etwa die Hälfte von der der Oxalsäure. Es stimmt dies mit den sehr schwach basischen Eigenschaften des Harnstoffs überein.

Tritt das negative Phenyl in das Amid der Oxaminsäure, so wird die Säure stärker, wenn auch nicht erheblich. Durch Erhitzen von Oxalsäure mit Anilin in äquimolekularen Verhältnissen auf 140°, bis der theoretische Gewichtsverlust eingetreten war, und wiederholtes Umkrystallisiren, zunächst aus verdünnter Salzsäure, um Anilin zu entfernen, sodann aus reinem Wasser, stellte ich mir Oxanilsäure her, welche folgende Zahlen ergab:

Tab. 140. Oxanilsäure, $CO(NHC^6H^5)COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	161.2	46.0	1.22
64	200.5	57.2	1.20
128	241.7	68.9	1.19
256	279.6	79.7	1.22
512	308.1	87.8	1.23
1024	322.7	91.9	—

$K = 1.21$

Wendet mann statt des Anilins andere Amidverbindungen an, so lassen sich auf die eben beschriebene Weise sehr mannigfaltige Abkömmlinge der Oxalsäure gewinnen. Ich habe von solchen die *o*- und *p*-Chloroxanilsäure, sowie die *p*-Oxaltoluidsäure untersucht.

Tab. 141. *o*-Chloroxanilsäure, $CO(NHC^6H^4Cl)COOH$.

$\mu_\infty = 351.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	191.9	54.8	2.07
64	233.1	66.4	2.05
128	270.0	76.8	1.98
256	302.4	85.8	2.02
512	323.0	91.9	2.02
1024	334.8	95.6	2.01

$K = 2.03$

Das in der Orthostelle befindliche Chloratom macht seine Wirkung durch eine Verstärkung der Säure geltend, doch beträgt dieselbe weit weniger, als die analoge Substitution in der Benzoesäure. Die Erklärung dafür ist die gleiche, wie sie bei den substituirten Phenylglycolsäuren gegeben wurde: die grössere Entfernung zwischen dem Carboxyl und dem substituirenden Chlor bedingt einen geringeren Einfluss desselben auf das Säurewasserstoffatom.

Noch geringer wird der Einfluss von der Parastelle des Phenyls aus, indem die entsprechende Säure nur wenig stärker ist, als die Oxanilsäure selbst.

Tab. 142. *p*-Chloroxanilsäure, $CO(NHC^6H^4Cl)COOH$.

$\mu_\infty = 351.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	285.8	81.4	1.39
512	312.6	89.1	1.42
1024	330.0	93.8	1.40

$K = 1.40$

Eine aus Paratoluidin und Oxalsäure dargestellte *p*-Oxaltoluidsäure erwies sich etwas schwächer, als Oxanilsäure, was durch den basischen Charakter des Methyls erklärlich ist.

Tab. 143. *p*-Oxaltoluidsäure, $CO(NHC^7H^7)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	223.5	64.0	0.89
256	263.1	75.3	0.90
512	292.3	83.9	0.85
1024	314.8	90.7	0.86

$K = 0.88$

29. Abkömmlinge der Malonsäure. Oxymalonsäure oder Tartronsäure, von Schuchardt bezogen, ergab:

Tab. 144. Tartronsäure, $CH(OH)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	60.19	16.87	0.107
64	81.86	22.97	0.107
128	109.7	30.75	0.107
256	144.0	40.4	0.107
512	186.0	52.1	0.110
1024	234.2	65.6	0.122
2048	285.0	79.9	0.155

$K = 0.107$

Die Constante der Malonsäure ist 0.158; durch den Eintritt des Hydroxyls wird die Säure also schwächer.

Benzalmalonsäure stellte ich mir nach den Angaben von Claisen und Crismer aus Benzaldehyd und Malonsäure dar.

Tab. 145. Benzalmalonsäure, $C^6H^5C = C(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 353$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	106.7	30.2	0.409
64	140.3	39.8	0.411
128	178.6	50.6	0.405
256	219.9	62.3	0.403
512	259.5	73.6	0.404
1024	294.1	83.4	0.409
2048	321.1	90.9	0.444

$K = 0.408$

Die Säure ist 2.8 mal stärker, als Malonsäure ($K = 0.158$), was als Folge der Doppelbindung wohl erklärlich ist. Sehr merkwürdig

ist dagegen, dass die Säure so gut sich dem Verdünnungsgesetz einbasischer Säuren anschliesst; von der sonst fast stets eintretenden Zunahme der Constanten über $m = 0.5$ hinaus lässt sich nichts erkennen, und erst bei $m = 0.9$ scheint das zweite Wasserstoffatom seine Mitwirkung zu beginnen.

Tab. 146. Malonanilsäure, $CH^2(CONHC^6H^5)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	37.14	10.61	0.0197
128	51.62	14.74	0.0199
256	69.64	19.88	0.0193
512	94.39	26.92	0.0194
1024	126.3	36.01	0.0198

$K = 0.0196$

Die Constante ist durch den Eintritt des Anilinrestes auf etwa den achten Theil ihres Werthes herunter gegangen, während bei der Oxalsäure das Verhältniss rund 40 : 1 beträgt. Es tritt hier wiederum mit grösster Deutlichkeit der Einfluss der relativen Entfernung der wirkenden Stoffe zu Tage; denn der basische Anilinrest findet sich in der Malonanilsäure durch zwei Kohlenstoffatome, bei der Oxanilsäure nur durch eines vom Carboxyl getrennt.

30. Oxybernsteinsäuren. Von den sehr mannigfaltigen Abkömmlingen der Bernsteinsäure, welche durch Vertretung von Radicalwasserstoffatomen entstehen, habe ich folgende untersucht.

Tab. 147. Aepfelsäure, $C^2H^3(OH)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	37.90	10.64	0.0396
64	53.08	14.64	0.0393
128	71.52	20.10	0.0396
256	96.38	27.10	0.0394
512	128.1	36.0	0.0396
1024	166.6	46.8	0.0402
2048	213.0	59.8	0.0434

$K = 0.0395$

Die Aepfelsäure zeigt, wie gewöhnlich die zweibasischen Säuren, bis etwa $m = 50$ hinauf das Verhalten der einbasischen; darüber

hinaus nimmt die Leitfähigkeit zu. Im Verhältniss zur Bernsteinsäure ($K = 0.00667$) ist die Constante auf etwa den sechsfachen Werth gestiegen. Der Einfluss ist etwas geringer, als der bei den einbasischen Fettsäuren, wo Hydroxyl eine Vermehrung auf das 8.5- bis 10fache bewirkt.

Die von der gewöhnlichen, optisch activen Aepfelsäure verschiedene, inactive krystallisirende Aepfelsäure aus Monobrombernsteinsäure (von Schuchardt bezogen) habe ich gleichfalls untersucht; sie ergab:

Tab. 148. Inactive Aepfelsäure, $C^2H^3(OH)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	53.5	14.75	0.0399
128	71.8	20.18	0.0399
256	97.2	27.30	0.0401
512	128.6	36.15	0.0400
1024	166.6	46.8	0.0402
2048	212.2	59.7	0.0432

$K = 0.0399$

Die Leitfähigkeit dieser Säure stimmt vollkommen mit der der activen überein, beide stehen also in demselben Verhältniss wie Wein- und Traubensäure, indem die inactive Aepfelsäure in krystallisirter Gestalt eine Verbindung, in wässeriger Lösung dagegen nur ein Gemenge gleicher Antheile rechter und linker activer Säure darstellt. Die Uebereinstimmung beider Tabellen schliesst jede Möglichkeit aus, der inactiven Säure eine andere Constitution beizulegen, als der activen.

In meiner früheren Arbeit[1]) habe ich, wie erwähnt, gezeigt, dass die gewöhnliche Rechtsweinsäure und die Traubensäure vollkommen gleiche Leitfähigkeit besitzen, und habe daraus den Schluss gezogen, dass letztere in verdünnten wässrigen Lösungen überhaupt nicht existirt, sondern in rechte und linke Weinsäure, welche beide gleich gut leiten, zerfällt. Dieser Schluss ist inzwischen von anderer Seite auf anderen Wegen bestätigt worden, so von Raoult[2]) mittelst

1) Journ. f. pr. Ch. **32**, 340. 1885.
2) Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 186. 1887.

seiner kryoskopischen Methode und von Perkin[1]) durch die magnetische Drehung. Gegenwärtig kann ich jenen Schluss durch Messungen an linker Weinsäure ergänzen, welche der Erwartung gemäss eine vollständige Uebereinstimmung mit der rechten Weinsäure ergeben haben. Das untersuchte Präparat bot noch insofern ein besonderes Interesse dar, als es von dem Entdecker der linken Säure, L. Pasteur, selbst herstammt; ich fand es in den Sammlungen des früheren O. L. Erdmann'schen Laboratoriums vor.

Tab. 149. Rechtsweinsäure, $C^2H^2(OH)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	41.55	11.67	0.096
32	57.60	16.20	0.098
64	78.76	22.12	0.098
128	106.2	29.85	0.099
256	141.5	39.80	0.103
512	184.5	51.8	0.109
1024	236.0	66.3	0.127
2048	291.1	81.8	0.179

$K = 0.097$

Tab. 150. Linksweinsäure, $C^2H^2(OH)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	57.60	16.19	0.097
64	78.46	22.04	0.097
128	105.6	29.70	0.097
256	140.5	39.50	0.101
512	183.2	51.5	0.107
1024	234.0	65.8	0.123
2048	289.5	81.4	0.174

$K = 0.097$

1) Journ. Chem. Soc. **52**, 362. 1887.

Tab. 151. Traubensäure, $C^2H^4(OH)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	57.60	16.19	0.097
64	78.46	22.04	0.097
128	106.0	29.80	0.098
256	140.3	39.45	0.101
512	182.5	51.3	0.107
1024	232.1	65.3	0.120
2048	288.0	81.0	0.169

$K = 0.097$

Die Zahlen der drei Tabellen stimmen innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler, die in Summa etwa 1% der Leitfähigkeiten erreichen können, überein. In den viel grösseren Abweichungen der Endwerthe in den Spalten für K erkennt man den grossen Einfluss, welchen geringe Verschiedenheiten von m auf die Constanten haben, wenn die relative Leitfähigkeit einen höheren Werth, 80 bis 90 Einheiten, annimmt. Was im übrigen das Verhalten dieser drei zweibasischen Säuren anlangt, so sieht man, dass bis zu einer Verdünnung von 200 l hinauf die Dissociation sich wesentlich auf ein Wasserstoffatom beschränkt und das zweite erst darüber hinaus in dem schnellen Anwachsen der K-Werthe erkennbar sich bethätigt.

Beim Vergleich der Constanten für Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure, welche resp. 0.00666, 0.0397 und 0.097 betragen, ergiebt sich, dass das zweite Hydroxyl eine viel geringere Vermehrung der Leitfähigkeit bewirkt, als das erste. In der That muss dasselbe für das Verdünnungsgebiet, in welchem die Weinsäure hier untersucht wurde, und in welchem die Dissociation nach dem Schema $HOCO.CH(OH).CH(OH).COO \mid H$ erfolgt, als ein β-Hydroxyl in Bezug auf das thätige Carboxyl betrachtet werden. Für β-Hydroxyl hat sich aber der Factor (bei Propionsäure : β-Oxypropionsäure) zu 2.3 ergeben, während er hier 2.4 beträgt. Diese Uebereinstimmung ist andererseits eine gute Bestätigung für die Richtigkeit der Vorstellung, dass die Elektrolyse schwächerer zweibasischer Säuren nach dem Schema der einbasischen erfolgt.

31. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Bernsteinsäure. Succinanilsäure und ihre Derivate wurden durch De-

stillation äquimolekularer Mengen von Bernsteinsäure und Anilin, resp. substituirtem Anilin, Kochen der überdestillirten Succinanile mit Kalkmilch und Fällung der klaren Filtrate der Kalksalze mit Salzsäure erhalten. Sie sind sämmtlich in kaltem Wasser schwer löslich und liessen sich daher durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht reinigen. Sie ergaben:

Tab. 152. Succinanilsäure, $C^2H^4(CONHC^6H^5)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	12.16	3.47	0.00195
128	17.28	4.93	0.00199
256	24.60	7.02	0.00207
512	34.24	9.78	0.00207
1024	47.26	13.50	0.00205

$K = 0.00203$

Tab. 153. *o*-Chlorsuccinanilsäure, $C^2H^4(CONHC^6H^4Cl)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	17.74	5.16	0.00206
256	24.65	7.03	0.00207
512	34.52	9.86	0.00210
1024	47.64	13.65	0.00210

$K = 0.00208$

Tab. 154. *m*-Chlorsuccinanilsäure, $C^2H^4(CONHC^6H^4Cl)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	17.38	4.96	0.00202
256	24.74	7.06	0.00210
512	34.71	9.93	0.00213
1024	47.22	13.70	0.00212

$K = 0.00209$

Tab. 155. *p*-Chlorsuccinanilsäure, $C^2H^4(CONHC^6H^4Cl)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	17.30	4.94	0.00200
256	24.68	7.07	0.00210
512	34.69	9.92	0.00213
1024	47.85	13.75	0.00214

$K = 0.00209$

Tab. 156. *o*-Succintoluidsäure, $C^2H^4(CONHC^7H^7)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	12.29	3.51	0.00200
128	17.49	4.99	0.00205
256	24.80	7.08	0.00211
512	34.55	9.87	0.00211
1024	47.31	13.60	0.00209

$K = 0.00208$

Tab. 157. *p*-Succintoluidsäure, $C^2H^4(CONHC^7H^7)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	23.71	6.77	0.00192
512	33.19	9.47	0.00193
1024	45.85	13.10	0.00193

$K = 0.00193$

Die Constante der Succinanilsäure, 0.00203, ist nur um das 3.3fache kleiner, als die der Bernsteinsäure; der Einfluss des basischen Anilinrestes ist daher schon sehr gering geworden.

Die Zahlen, welche ich für die Derivate der Succinanilsäure erhalten habe, sind äusserst monoton; sie bewegen sich innerhalb weniger Einheiten um die Constante der Succinanilsäure. Es ist das eine ungemein deutliche Illustration des massgebenden Einflusses der mehr oder weniger directen Bindung, oder kurz der Entfernung des wirksamen Elements von dem Säurewasserstoff. In den substituirten Succinanilsäuren ist die Grenze, bei welcher eben noch die letzten Spuren der Wirkung sich erkennen lassen, erreicht, ja fast überschritten. Die aus ganz anderen Betrachtungen gezogene Folgerung, dass die Wirkung der »Molekularkräfte« mit der Entfernung sehr schnell abnimmt und schon in unmessbar kleinen Distanzen Null wird, findet an den vorstehend beschriebenen Stoffen eine Bestätigung und zahlenmässige Veranschaulichung. Es lässt sich sogar schon sagen, dass wir unmittelbar vor der Möglichkeit einer exacten Messung dieser Wirkungsbereiche stehen, da durch die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit dieser molekularen Complexe, welche ich vor Kurzem in einigem Umfange durchgeführt habe[1]), eine Aus-

1) Ztschr. f. physikal. Chemie **2**, 840. 1888.

werthung ihrer mittleren Durchschnitte und somit ihrer Dimensionen möglich gemacht zu sein scheint.

Da Harnstoff eine noch schwächere Basis ist, als Anilin, so lässt sich erwarten, dass die Succinursäure etwas stärker, als Succinanilsäure sich erweisen wird. Ich habe die Substanz nach den Angaben von Pike[1]) hergestellt und nach wiederholtem Umkrystallisiren ihre Reinheit durch Titration gewogener Mengen controlirt.

Tab. 158. Succinursäure, $C^2H^4(CONHCONH^2)COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	15.21	4.32	0.00305
128	21.59	6.13	0.00313
256	30.18	8.58	0.00314
512	41.84	11.88	0.00313
1024	57.43	16.34	0.00311

$K = 0.00311$

Die Constante der Bernsteinsäure ist 0.00667; durch den Eintritt des Harnstoffrestes ist sie nur auf etwas weniger als die Hälfte ihres Werthes herabgegangen, während die der Succinanilsäure kleiner als ein Drittel derselben ist.

Noch etwas weniger wird die Constante der Bernsteinsäure durch den Rest des Schwefelharnstoffs beeinflusst. Ich stellte die Succinthionursäure gleichfalls nach den Angaben von Pike her und controlirte sie auf die erwähnte Weise.

---

1) Ber. 6, 1104. 1873. An dieser Stelle will ich erwähnen, dass das zur Darstellung dieser und der folgenden Säure erforderliche Bernsteinsäureanhydrid sich mit leichter Mühe gewinnen liess, indem Bernsteinsäure in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse so im Sieden erhalten wurde, dass der Retortenhals etwas über 100° heiss wurde. Die Siedetemperatur steigt allmählich, indem aus dem Gemenge der Dämpfe von Bernsteinsäureanhydrid und Wasser ersteres wieder verdichtet wird, während letzteres entweicht. Ist nach einigen Stunden die Temperatur constant geworden, so wendet man den Retortenhals nach unten und destillirt das nahezu reine Anhydrid über.

Tab. 159. Succinthionursäure, $C^2H^4(CONHCSNH^2)COOH$.

$\mu_\infty = 353$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	15.80	4.48	0.00329
128	22.20	6.30	0.00330
256	31.15	8.83	0.00334
512	43.47	12.31	0.00337
1024	59.46	16.85	0.00333

$K = 0.00333$

Das Sulfoharnstoffderivat der Bernsteinsäure ist noch etwas stärker, als die entsprechende Harnstoffverbindung, doch ist der Unterschied sehr gering. Dies Ergebniss entspricht durchaus den oben mitgethelten Erfahrungen an substituirten Succinanilsäuren: die Entfernung des Schwefels im Sulfoharnstoffrest vom Carboxyl ist so erheblich, dass die Wirkung des negativen Elementes kaum noch merklich ist.

32. Benzoldicarbonsäuren. Die drei Phtalsäuren lassen unter einander ähnliche durch die gegenseitige Stellung der Carboxyle bedingte Unterschiede erkennen, wie die substituirten Benzoesäuren.

Tab. 160. *o*-Phtalsäure, $C^6H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 354$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	85.9	24.3	0.121
128	114.2	32.3	0.121
256	148.8	42.1	0.120
512	189.3	53.5	0.120
1024	232.1	65.6	0.122
2048	274.8	77.6	0.131

$K = 0.121$

Die Constante der Benzoesäure 0.0060 ist durch den Eintritt des Carboxyls in die Orthostelle auf den 20fachen Werth gestiegen. Zwischen den beiden Carboxylen derselben befinden sich zwei Kohlenstoffatome; die Umwandlung der Benzoesäure in Phtalsäure entspräche also der der Propionsäure in Bernsteinsäure. Die Constanten der letzteren sind 0.00134 und 0.00665, das Verhältniss ist 1 : 5, also viel kleiner. Daraus geht hervor, dass die gegenseitige Be-

einflussung der beiden Carboxyle am Benzolkern viel erheblicher ist, als an der »geraden« Kette. Zwischen Essigsäure und Malonsäure beträgt das Verhältniss 1 : 88; die Wirkung über ein Kohlenstoffatom in der geraden Kette ist also stärker, als die durch die Orthostellung am Benzol bedingte. Das gleiche Ergebniss findet man für die Wirkung anderer Substituenten, so bedingt z. B. Chlor in der Orthostelle den Factor 22, in der α- und β-Stelle der geraden Kette dagegen 85 und 7.

Für die *m*-Phtalsäure benutze ich meine älteren Messungen:

Tab. 161*. *m*-Phtalsäure, $C^6H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	112	31.7	0.0287
1024	147	41.5	0.0288
2048	190	53.6	0.0303

$K = 0.0287$

Die *m*-Phtalsäure ist nur noch 4.8 mal stärker, als die Benzoesäure; die Wirkung entspricht angenähert der über zwei Kohlenstoffatome der geraden Kette.

Die dritte isomere Verbindung, die Terephtalsäure, ist zu wenig löslich, als dass man sie untersuchen könnte. Doch lässt sich eine annähernde Bestimmung ihrer Constante auf einem Umwege erreichen. Von v. Barth habe ich eine Probe Oxyterephtalsäure erhalten, aus deren Zahl sich die der Terephtalsäuren ableiten lässt.

Tab. 162. Oxyterephtalsäure, $C^6H^3(OH)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	198.5	55.9	0.277
512	243.0	68.5	0.291
1024	290.5	81.8	0.359
2048	339.3	95.7	—

$K = 0.25$

Wie man aus den anwachsenden Zahlen der letzten Spalte sieht, befindet sich die Säure bereits im Gebiet der zweiten Dissociationsstufe, doch dürfte der Werth der Constanten für das erste Gebiet sich auf annähernd 0.25 schätzen lassen. Nun bedingt das

in der Orthostelle befindliche Hydroxyl bei der Benzoesäure eine Vergrösserung der Constanten auf das 17fache. Nimmt man, was von der Wahrheit nicht weit abweichen wird, für Terephtalsäure einen gleichen Einfluss an, so wird die Constante derselben auf 0.014 bis 0.015 zu schätzen sein. Der Werth ist etwas mehr als doppelt so gross, als der der Benzoesäure, 0.0060. Der Einfluss ist somit noch geringer, als von der Metastelle, was gleichfalls den Verhältnissen der Chlorbenzoesäuren entspricht. Doch bedingt das Para-Carboxyl nicht, wie Hydroxyl an derselben Stelle, eine Schwächung der Säure, sondern eine, wenn auch unerhebliche Verstärkung, die etwa dem Verhältniss zwischen Valerian- und Adipinsäure entspricht.

33. Abkömmlinge der Phtalsäure. Die Berechnung meiner älteren Messungen an den beiden Nitrophtalsäuren ergiebt folgende Zahlen:

Tab. 163*. α-Nitrophtalsäure, $C^6H^3(NO^2)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	125	35.5	1.22
32	164	46.6	1.27
64	203	57.7	1.22
128	244	69.3	1.22
256	283	80.0	1.25
512	314	89.2	1.44
1024	342	97.2	—
2048	367	—	—

$K = 1.22$

Tab. 164*. β-Nitrophtalsäure, $C^6H^3(NO^2)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	90.7	25.8	0.56
32	124	35.3	0.60
64	162	46.1	0.62
128	203	57.7	0.61
256	244	69.3	0.61
512	282	80.2	0.63
1024	315	89.6	0.75
2048	347	—	—

$K = 0.60$

Die Constante der Phtalsäure ist durch den Eintritt der Nitrogruppe auf das zehn-, resp. fünffache erhöht worden. In der α-Nitrophtalsäure befindet sich das Nitryl in der Orthostelle in Bezug auf das eine Carboxyl, ein Verhältniss, das bei der Benzoesäure eine Steigerung der Constanten auf den hundertfachen Werth bewirkt. Die gleichzeitige Anwesenheit der beiden Substituenten, Carboxyl und Nitryl, beeinträchtigt somit auffälliger Weise ihre Wirkung im höchsten Grade. Bei der β-Nitrophtalsäure dagegen, welche die Nitrogruppe in der Metastelle zu einem, in der Parastelle zum anderen Carboxyl enthält, stimmt der Einfluss derselben numerisch mit dem an der Benzoesäure ziemlich nahe überein; *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure haben eine 5.7, resp. 6.6 mal grössere Constante, als ihre Muttersubstanz.

Von Schuchardt habe ich eine Chlorphtalsäure bezogen, welche nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren ergab:

Tab. 165. Chlorphtalsäure, $C^6H^3Cl(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	259	72.3	3.0
128	301	84.9	3.7
256	345	97.3	—
512	392	—	—
1024	446	—	—
2048	506	—	—

$K = 2.5$

Die Chlorphtalsäure befindet sich innerhalb der untersuchten Verdünnungen bereits im zweiten Stadium der Dissociation, so dass sich die Constante nur mehr schätzen lässt. Dieselbe ist etwa 20 mal grösser, als die der Phtalsäure, was sehr nahe dem Verhältniss zwischen Benzoesäure und *o*-Chlorbenzoesäure, 22, entspricht. Die Substanz wird dadurch als *o*-Chlorphtalsäure charakterisirt, in Uebereinstimmung mit ihrer wahrscheinlichen Darstellung aus α-Chlornaphtalin. Um so auffälliger wird das oben erwähnte Verhalten der α-Nitrophtalsäure.

Andere Abkömmlinge der Phtalsäure werden durch Substitution in einem Carboxyl erhalten. Nach den Angaben von O. Aschan[1]) stellte ich Phtalaminsäure aus Phtalimid her, und erhielt:

1) Ber. **19**, 1401. 1886.

Tab. 166. Phtalaminsäure, $C^6H^4(CONH^2)COOH$.

$\mu_\infty = 353$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	24.20	6.88	0.0159
64	33.99	9.62	0.0160
128	47.06	13.33	0.0160
256	64.83	18.37	0.0161
512	88.07	24.95	0.0162
1024	116.6	33.05	0.0159

$K = 0.0160$

Auch an dieser Säure lässt sich der bedeutende Einfluss der in der Orthostelle eintretenden Substituenten erkennen; die Constante der Phtalsäure ist durch das Amid auf den 7.5ten Theil heruntergegangen. Doch ist die Säure immerhin noch 2.7 mal stärker, als die Benzoesäure.

Mit Phtalanilsäure erhielt ich schwankende Zahlen; die Ursache davon habe ich noch nicht aufgesucht.

Nach den Angaben von Piutti hergestellte Phtalursäure ergab:

Tab. 167. Phtalursäure, $C^6H^4(CONHCONH^2)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	44.27	12.65	0.0287
128	61.44	17.58	0.0293
256	83.36	23.90	0.0290
512	111.7	31.95	0.0293
1024	145.0	41.50	0.0288

$K = 0.0290$

Die Constante ist, wie sich voraussehen liess, kleiner als die der Phtalsäure, dagegen aber grösser, als die der Phtalaminsäure; das Verhältniss zur ersteren ist 1 : 4.2. In der Bernsteinsäure bedingt die entsprechende Substitution ein Verhältniss von 1 : 2.2, der Einfluss ist also, wie immer, grösser bei der Phtalsäure, gleichgültig ob er in einer Verminderung oder in einer Vermehrung der sauren Eigenschaften besteht.

34. Maleïn- und Fumarsäure. Schon in meiner älteren Abhandlung habe ich die grosse Verschiedenheit zwischen den Leit-

fähigkeiten der Maleïn- und der Fumarsäure hervorgehoben. Neuere Messungen bestätigten die früheren Beobachtungen.

Tab. 168. Maleïnsäure, $C^2H^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	168	47.0	1.30
64	205	57.4	1.21
128	245	68.5	1.16
256	282	78.8	1.14
512	312	87.1	1.15
1024	331	92.8	1.17
2048	350	98.2	—

$K = 1.17$

Die Werthe für K zeigen bei der Maleïnsäure einen eigenthümlichen Gang, indem sie zuerst abnehmen, um dann nahezu constant zu werden. Die Leitfähigkeit nach Art der einbasischen Säuren bleibt ungewöhnlich lange bestehen; noch bei einer primären Dissociation von 90 Procent wird die Dissociationsgleichung nahezu erfüllt.

Tab. 169. Fumarsäure, $C^2H^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	56.4	15.8	0.093
64	77.4	21.7	0.094
128	104.5	29.3	0.095
256	139.0	39.0	0.097
512	179.5	50.3	0.099
1024	228.0	63.9	0.110
2048	280.2	78.5	0.140

$K = 0.093$

Die Constante der Fumarsäure ist 12 mal kleiner als die der Maleïnsäure, und die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms beginnt, wie gewöhnlich bei zweibasischen Säuren, wenn etwas mehr als 50 % dissociirt sind, deutlich zu werden.

Ich habe in meiner früheren Abhandlung diese damals schätzungsweise festgestellten Beziehungen zu Gunsten der von Fittig vorgeschlagenen Formeln beider Säuren gedeutet, indem ich die Voraus-

setzung machte, dass das auffällige Zurücktreten des zweiten Carboxyls in der Maleïnsäure in einer unsymmetrischen Constitution derselben ihren Grund habe. Nach den inzwischen gemachten Erfahrungen kann die Voraussetzung nicht mehr als unbedingt gültig angesehen werden. Phtalsäure, deren symmetrische Constitution ausser Zweifel steht, zeigt erst bei 75% Dissociation ein Ansteigen der Werthe und das Gleiche gilt für die ebenfalls symmetrische Malonsäure und Benzalmalonsäure.

Eine andere Auffassung der Isomerieverhältnisse beider Säuren ist von van 'tHoff begründet, und von Wislicenus durch eigene Betrachtungen in weitem Umfange mit den Thatsachen im Einklange gefunden worden. Nach diesen Forschern sind beide Säuren räumlich isomer und entsprechen folgenden Formeln:

$$\begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} HOOC-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}$$

Maleïnsäure Fumarsäure

Mit dieser Anschauung steht im Einklange, dass die Maleïnsäure, entsprechend der viel grösseren Nähe ihrer Carboxyle, so sehr viel stärker ist, als Fumarsäure. Die Ursache des verschiedenen Einflusses der Verdünnung auf beide Säuren bleibt hier, wie in anderen Fällen, noch aufzuklären.

Noch weit stärker, als Maleïnsäure ist die durch Bromwasserstoffabspaltung aus der symmetrischen Bibrombernsteinsäure entstehende Brommaleïnsäure. Ein von mir dargestelltes Präparat ergab:

Tab. 170. Monobrommaleïnsäure, $C^2HBr(COOH)^2$.

v	μ
16	238
32	263
64	290
128	312
256	330
512	345
1024	355
2048	367

Die Säure ist dem ersten Maximum so nahe, dass eine Constante sich nicht berechnen lässt. Entzieht man der Säure weiter Bromwasserstoff, so entsteht Acetylenbicarbonsäure, deren Leitfähigkeit noch grösser ist, als die der Brommaleïnsäure. Die merkwürdige Thatsache, dass ein Stoff durch Entziehung von Halogenwasserstoff sauere Eigenschaften annehmen kann, ist schon früher bei Gelegenheit der β-Chlorcroton- und Tetrolsäure (S. 41) erwähnt worden. Sie ist indessen nicht allein auf den Uebergang der doppelten zur dreifachen Bindung beschränkt, denn auch die Bibrombernsteinsäure leitet weniger gut, als die Monobrommaleïnsäure.

Tab. 171. Acetylenbicarbonsäure, $C^2(COOH)^2$.

v	μ
64	467
128	525
256	592
512	656
1024	721
2048	773

Die Leitfähigkeit der Acetylenbicarbonsäure kommt der der Schwefelsäure nahe. Es zeigt sich hier die eminent basische Natur des Wasserstoffs in besonders deutlicher Weise. Aus der Bernsteinsäure, die so schwach ist, dass ihr neutrales Ammoniaksalz auf dem Wasserbade die Hälfte seiner Basis verliert, entsteht durch Wegnahme von vier Wasserstoffatomen eine Säure, die sich den stärksten anorganischen Säuren unmittelbar an die Seite stellt.

35. Die Brenzcitronensäuren. Nach den Auseinandersetzungen von Wislicenus[1]) sind Citracon- und Mesaconsäure in derselben Weise räumlich isomer, wie Maleïn- und Fumarsäure:

$$\begin{array}{c} CH^3 - C - COOH \\ \| \\ H - C - COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} HOOC - C - CH^3 \\ \| \\ H - C - COOH \end{array}$$

Citraconsäure Mesaconsäure

1) Abh. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **24**, 37. 1887.

Tab. 172. Citraconsäure, $C^3H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
68.3	135.0	38.1	0.344
136.5	172.2	48.6	0.337
273	214.0	60.3	0.335
546	253.2	71.4	0.327
1092	288.0	81.2	0.321
2184	315.3	88.8	0.344

$K = 0.340$

Die Constante ist etwa ein Drittel von der der Maleïnsäure, das eingetretene Methyl übt also einen ziemlich erheblichen Einfluss, der indessen kleiner ist, als es ihn in der Ameisensäure beim Uebergang in Essigsäure bethätigt.

Tab. 173. Mesaconsäure, $C^3H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
47.95	63.0	17.7	0.0794
95.9	85.0	24.0	0.0790
191.8	113.6	32.0	0.0788
383.6	148.5	41.9	0.0788
767.2	189.6	53.4	0.0798
1534.2	235.4	66.4	0.0856
3068.4	279.1	78.7	0.0948

$K = 0.0790$

Die Constante der Mesaconsäure, 0.079, ist nur wenig kleiner, als die der Fumarsäure, 0.090. Nach den oben angegebenen Formeln war ein solches Verhältniss nicht vorauszusehen, weil gerade bei der Mesaconsäure das Methyl, welches beide Säuren schwächer gemacht hat, als ihre niederen Homologen, sich in viel unmittelbarerer Nähe des einen Carboxyls befindet, als bei der Citraconsäure. Es wäre somit eher zu erwarten gewesen, dass die Schwächung bei dieser viel weniger betragen müsse, als bei der Mesaconsäure. Doch möchte ich auf diesen Widerspruch noch kein grosses Gewicht legen. Denn die Wirkungsweise der substituirenden Elemente und Radicale ist so mannigfaltig, dass zur Zeit Schlüsse aus diesen Verhältnissen nur innerhalb engerer Gruppen analoger Stoffe sich mit Sicherheit ziehen lassen.

Beachtung verdient, dass in Bezug auf das Verhalten bei steigender Verdünnung die Citracon- und Mesaconsäure mit der Maleïn- und Fumarsäure die grösste Aehnlichkeit zeigen. Erstere zeigt keinerlei Zunahme der Constanten bis zu $m = 0.9$ hinauf, während die zweite, wie gewöhnlich zweibasische Säuren von $m = 0.5$ ab, die Mitwirkung des zweiten Carboxyls erkennen lässt.

Der dritten isomeren Verbindung kommt die Formel

$$\begin{array}{l} CH^2 = C - COOH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad H^2C - COOH \end{array}$$

einer Methylenbernsteinsäure zu. Die Leitfähigkeit ist derselben entsprechend sehr gering.

Tab. 174. Itaconsäure, $C^3H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
11.11	12.82	3.61	0.0121
22.22	17.85	5.63	0.0120
44.44	25.18	7.07	0.0121
88.89	34.80	9.81	0.0120
177.8	48.00	13.52	0.0119
355.6	64.88	18.30	0.0115
711.1	87.31	24.60	0.0113
1422	115.9	32.70	0.0116

$K = 0.0120$

Die Constante der Bernsteinsäure ist 0.00665, die der Itaconsäure ist somit weniger als doppelt so gross. Es macht, wie man sieht, einen sehr grossen Unterschied, ob die Doppelbindung zwischen den mit Carboxylen behafteten Kohlenstoffatomen stattfindet, oder nicht; im ersten Falle ist die gegenseitige Einwirkung der Carboxyle ganz erheblich kräftiger, als im zweiten.

36. Thiophensäuren und Verwandtes. Als vor drei Jahren die Constitution der Carbonsäuren des Thiophens noch zweifelhaft war, gab ich dem Entdecker derselben, V. Meyer, gegenüber der Ueberzeugung Ausdruck, dass sich die Frage durch Messung der Leitfähigkeiten der Säuren sehr sicher entscheiden lasse: diejenige Säure, deren Carboxyl dem Schwefelatom benachbart ist, muss viel stärker sein, als die isomere Verbindung. In entgegenkommender Weise stellte mir derselbe Proben der damals α- und β-Thio-

phensäure genannten Stoffe zur Verfügung, die ich mit folgenden Ergebnissen untersuchte.

Tab. 175. α-Thiophensäure[1]), $C^4H^3S.COOH$.

$\mu_\infty = 359$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	42.9	11.95	0.0254
128	58.8	16.37	0.0251
256	79.8	22.21	0.0248
512	105.8	29.50	0.0241
1024	136.5	38.07	0.0229

Tab. 176. β-Thiophensäure[1]), $C^4H^3S.COOH$.

$\mu_\infty = 359$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	46.9	13.07	0.0307
128	64.2	17.91	0.0305
256	86.7	24.15	0.0300
512	115.1	32.10	0.0297
1024	150.2	42.11	0.0300

$K = 0.0302$

Wie zu erwarten war, sind beide Säuren infolge der Wirkung des Schwefels bedeutend stärker, als Benzoesäure ($K = 0.0060$). Der Unterschied der Leitfähigkeiten aber ist weit geringer als man erwarten durfte, und ich musste dem Entdecker mittheilen, die Beobachtungen entsprächen so wenig meinen Voraussetzungen, dass ich keine Schlüsse zu ziehen mich berechtigt sähe; eine Veröffentlichung der Zahlen unterblieb daher.

Inzwischen[2]) hat sich bekanntlich die Angelegenheit so aufgeklärt, dass der früher β-Thiophensäure genannte Stoff die eigentliche α-Thiophensäure  $COOH$ ist, während die frühere α-Säure sich als ein Gemenge beider Isomeren herausgestellt hat. Wäre ich zu jener Zeit schon im Besitz der rationellen Verdünnungsformel gewesen, so hätte ich sogar aus der Abnahme der Constanten,

1) Alte Bezeichnung.

2) L. A. **236**, 200. 1887.

welche die Tab. 175 erkennen lässt, den Schluss ziehen können, dass ein Gemenge vorliegt.

Die früher sogenannte γ-Säure habe ich noch nicht in Händen gehabt; dass sie aber unzweifelhaft schwächer ist, als die wahre α-Säure, geht aus den kleineren Werthen der Tab. 175 gegenüber denen der Tab. 176 hervor, denn die wahren Werthe der Leitfähigkeit können nur noch kleiner sein, als die Zahlen der Tab. 175. Somit bestätigt sich die oben gemachte Voraussetzung über die Beziehung zwischen der Constitution und der Leitfähigkeit der Thiophencarbonsäuren.

Im Anschluss an die Thiophensäuren theile ich meine Messungsergebnisse an Brenzschleimsäure, $C^4H^3O.COOH$, mit. Das untersuchte Präparat war von mir aus Furfurol und Kali dargestellt und durch langsame Sublimation in vollkommen reinem Zustande erhalten worden.

Tab. 177. Brenzschleimsäure, $C^4H^3O.COOH$.

$\mu_\infty = 359.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	36.11	10.05	0.0702
32	50.48	14.07	0.0721
64	69.09	19.27	0.0720
128	93.27	26.00	0.0714
256	112.9	34.25	0.0697
512	158.7	44.22	0.0684
1024	202.0	56.35	0.0710

$K = 0.0707$

Die Constante der Brenzschleimsäure ist doppelt so gross, wie die der (wahren) α-Thiophensäure. Dies Verhalten ist unerwartet, da im Allgemeinen Schwefel negativer ist, als Sauerstoff.

Aus der grossen Leitfähigkeit der Brenzschleimsäure, welche der der Salicylsäure ($K = 0.102$) nahe kommt, lässt sich mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit schliessen, dass sie die α-Carbonsäure des Furfurans ist und demgemäss die Structur  besitzt.

37. Monocarbonsäuren des Pyridins. Die Untersuchung dieser interessanten Körpergruppe ist mir durch die entgegenkom-

mende Güte mehrerer Fachgenossen in weitem Umfange möglich geworden; besonderen Dank schulde ich Hantzsch, Skraup und Weidel.

Tab. 178. Picolinsäure, $C^5H^4N.COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ (Weidel)	μ (Skraup)	$100\,m$ (Mittel)	$100\,k$
64	6.46	6.59	1.83	0.000532
128	8.77	8.92	2.48	0.000493
256	11.99	12.03	3.37	0.000458
512	16.23	16.09	4.53	0.000420
1024	21.97	21.35	6.07	0.000383

$K = 0.0003$

Gleich der erste Stoff dieser an Räthseln reichen Körpergruppe bringt ein Problem. Die Werthe der letzten Spalte zeigen sich nicht constant, sie nehmen ab, wie das allgemein bei Gemengen stattfindet. Die Möglichkeit aber, dass ein unreiner Stoff im gewöhnlichen Sinne vorliegt, ist ausgeschlossen, da einerseits mir die Präparate von den genannten Forschern als rein mitgetheilt wurden, andererseits die Messungen an den von Weidel und von Skraup unabhängig erhaltenen Stoffen innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen übereinstimmen. Es bietet sich als wahrscheinlichste Annahme die dar, dass die bisherige Picolinsäure eine Gemenge von zwei Isomeren ist, welche durch die gewöhnlichen Hilfsmittel nicht getrennt werden können, ähnlich, wie dies bei den Thiophensäuren beobachtet worden war. Andererseits muss freilich erwogen werden, ob nicht bei der ausgesprochen basischen Natur dieser Säure sich aus je zwei Molekeln derselben ein wirkliches Salz, picolinsaure Picolinsäure, bilden kann, welches seinerseits wie andere Salze elektrolysirt wird. Doch scheint mir die letzte Annahme unwahrscheinlicher, da bei den Amidobenzoesäuren ähnliche Verhältnisse vorliegen, welche aber zu dem entgegengesetzten Verhalten, einer starken Zunahme der Constanten bei steigender Verdünnung, führen (S. 59); die dort gebildeten Doppelverbindungen scheinen den Salzen nicht unbedingt vergleichbar.

Wie dieses Räthsel sich aber auch in Zukunft lösen mag, so lässt sich doch jetzt das wesentlichste Ergebniss der Bestimmungen, dass nämlich von den drei Isomeren Picolinsäure die schwächste ist, mit Sicherheit aussprechen, da der Unterschied gegen die anderen Säuren

weit grösser ist, als die Differenz des grössten und kleinsten der gefundenen K-Werthe. Dies steht mit den gebräuchlichen Anschauungen über die Constitution der Pyridincarbonsäuren im Einklang, da man in der Picolinsäure dem Carboxyl die α-Stellung in Bezug auf den Stickstoff zuschreibt, letzterer also seinen basischen Einfluss aus nächster Nähe geltend machen kann.

Tab. 179. Nicotinsäure, $C^5H^4N.COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ (Weidel)	μ (Skraup)	$100\,m$	$100\,k$
128	14.68	14.34	4.07	0.00135
256	20.84	20.30	5.76	0.00138
512	29.11	28.69	8.10	0.00139
1024	39.90	39.31	11.10	0.00135

$K = 0.00137$

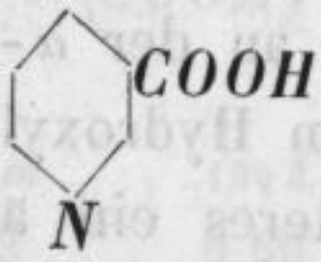
Tab. 180. Isonicotinsäure, $C^5H^4N.COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

v	μ (Weidel)	μ (Skraup)	$100\,m$	$100\,k$
128	13.01	13.07	3.66	0.00109
256	18.09	18.58	5.14	0.00109
512	25.36	26.21	7.25	0.00111
1024	35.04	35.98	9.95	0.00107

$K = 0.00109$

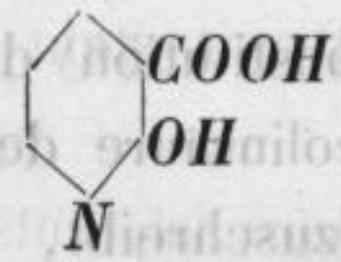
Die beiden anderen Monocarbonsäuren des Pyridins zeigen die oben erwähnte Anomalie nicht und sind beide erheblich (3 bis 4 mal) stärker, als Picolinsäure. In beiden wird indessen noch das Carboxyl vom Stickstoff erheblich beeinflusst, da die Constante noch bedeutend kleiner bleibt, als die der Benzoesäure ($K = 0.0060$) ist.

Der Nicotinsäure kommt die Formel 

, der Isonicotinsäure die Formel 

zu. Es ergiebt sich sonach, dass die β-Stelle, der Metastelle am Benzol entsprechend, der Ort des geringsten Einflusses ist. Gleiches hatte sich bei den Amidobenzoesäuren er-

geben. Dagegen fehlt hier die grosse Aehnlichkeit zwischen der Ortho- und der Paraverbindung.

Eine von Weidel erhaltene und  formulirte α-Oxynicotinsäure[1]) ergab folgende Zahlen:

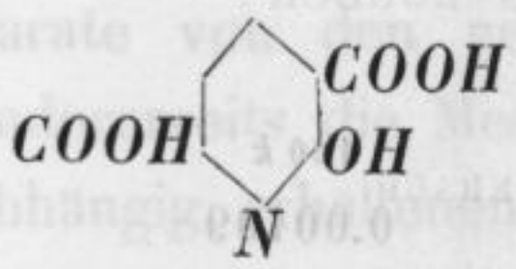
Tab. 181. α-Oxynicotinsäure (?), $C^6H^3(OH)N.COOH$.

$\mu_\infty = 357.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	9.59	2.68	0.000576
256	13.25	3.72	0.000561
512	18.31	5.13	0.000542
1024	25.13	7.05	0.000523

$K = 0.0005$

Die Säure ensteht aus der α-Oxyisocinchomeronsäure,

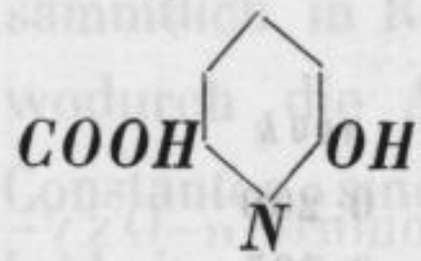


, durch Abspaltung von Kohlensäure, ein Vorgang, der indessen sehr schwierig, bei 210° und unter Mitwirkung anhydridhaltiger Essigsäure erfolgt[2]). Von Weidel ist auf Grundlage der von Hantzsch hervorgehobenen Thatsache, dass die Pyridincarbonsäuren am leichtesten das α-Carboxyl abspalten, die obige Formel angenommen worden. Dieselbe steht aber in Widerspruch mit der an allen entsprechenden Oxybenzoesäuren gemachten Erfahrung, dass ein in der Orthostellung eintretendes Hydroxyl die Constante sehr bedeutend erhöht. Es bleibt hier freilich der Einwand, dass am Pyridin sich diese Verhältnisse anders gestalten können, doch werde ich weiter unten an der α-Oxycinchomeronsäure, welche jedenfalls ein Carboxyl dem Hydroxyl benachbart enthält, zeigen, dass in der That durch letzteres ein ähnlich verstärkender Einfluss stattfindet, wie bei den Derivaten der Benzoesäure. Ich komme daher zu dem Ergebniss, dass die vorliegende Säure nicht α-Oxynicotinsäure, sondern die zweite der beiden Monocarbonsäuren ist, welche sich a der

1) Ihre wässerige Lösung fluorescirt stark blauviolett.

2) Weidel, Monatsh. 7, 295. 1886.

α-Oxycinchomeronsäure bilden kann, nämlich die α-Oxypicolinsäure:

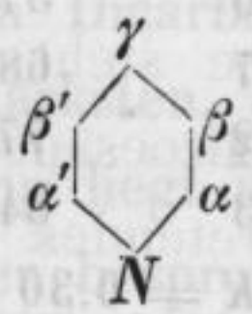


. Damit steht die Leitfähigkeit durchaus im Einklange, denn die Säure ist, entsprechend der Metastellung zwischen Carboxyl und Hydroxyl, nur wenig stärker, als die Picolinsäure. Und auch die eigenthümliche Abnahme der Constanten, welche sich dort gezeigt hatte, wiederholt sich hier wieder und giebt zu gleichen Betrachtungen und Vermuthungen Anlass. Was endlich die leichte Abspaltung der dem Stickstoff benachbarten Carboxyle betrifft, so ist ein ähnlicher Einfluss des Hydroxyls, vermöge dessen z. B. Salicylsäure ziemlich leicht in Phenol und Kohlensäure zerfällt, gleichfalls bekannt, so dass man von vornherein die Entstehung der einen wie der andern Substanz annehmen konnte.

38. Dicarbonsäuren des Pyridins. Von den Dicarbonsäuren des Pyridins habe ich folgende untersuchen können:

1. Lutidinsäure, $\alpha\beta$, von Weidel.
2. Cinchomeronsäure, $\beta\gamma$, von Weidel und Skraup.
3. Isocinchomeronsäure, $\alpha'\beta$, von Weidel.
4. Chinolinsäure, $\alpha\beta$, von Skraup.
5. Pyridindicarbonsäure $\beta\beta'$, von Skraup.

Für die Bezeichnung der Stellen, an denen das Carboxyl eingetreten ist, gilt das Schema



Tab. 182. Lutidinsäure, $C^5H^3N(COOH)^2(\alpha\gamma)$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	203.1	57.3	0.60
256	243.1	68.6	0.59
512	277.7	78.2	0.55
1024	304.7	85.8	—
2048	322.8	90.9	—

$K = 0.60$

Tab. 183. Cinchomeronsäure, $C^5H^3N(COOH)^2(\beta\gamma)$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ (Weidel)	μ (Skraup)	$100\,m$	$100\,k$
128	143.1	141.5	40.1	0.209
256	181.9	178.8	50.8	0.205
512	223.3	219.7	62.4	0.203
1024	262.5	257.2	73.2	0.196
2048	293.6	287.2	81.9	—

$K = 0.21$

Tab. 184. Isocinchomeronsäure, $C^5H^3N(COOH)^2(\alpha\beta')$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	182.9	51.5	0.427
256	222.8	62.6	0.409
512	261.4	73.7	0.406
1024	293.8	82.8	0.389
2048	314.9	88.7	—

$K = 0.43$

Tab. 185. Chinolinsäure, $C^5H^3N(COOH)^2(\alpha\beta)$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	125.5	35.4	0.303
128	162.2	45.7	0.300
256	202.9	57.2	0.299
512	241.7	68.1	0.284
1024	276.2	77.8	—
2048	300.3	84.6	—

$K = 0.30$

Tab. 186. $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure, $C^5H^3N(COOH)^2(\beta\beta')$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	161.4	45.5	0.148
512	203.2	57.3	0.150
1024	245.1	69.2	0.150
2048	281.3	79.4	0.149

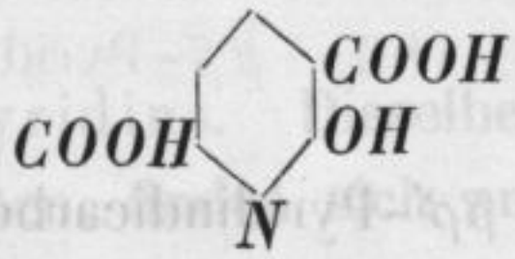
$K = 0.15$

Die Messungen an den hier verzeichneten Säuren habe ich noch sämmtlich in Riga, also mit nicht ammoniakfreiem Wasser ausgeführt, wodurch die Abnahme der K-Werthe ihre Erklärung findet. Die Constanten sind dadurch etwas unsicher, doch ist ihre Vergleichbarkeit unter einander und mit den früheren Zahlen keineswegs gefährdet.

Was zunächst an den Säuren auffällt, ist die ungemeine Höhe der Constanten. Alle übertreffen die stärkste Dicarbonsäure des Benzols, die Phtalsäure, deren Constante nur 0.121 ist. Ferner ist die Reihenfolge ganz ungewöhnlich. Die stärksten Dicarbonsäuren sind im Gegensatz zu den Monocarbonsäuren diejenigen, welche Carboxyl in der α-Stellung, also neben dem Stickstoff enthalten. Die Reihenfolge ist: Lutidinsäure ($\alpha\gamma$), Isocinchomeronsäure ($\alpha\beta'$) und Chinolinsäure ($\alpha\beta$). Die beiden letzteren enthalten die Carboxyle in derselben Entfernung von Stickstoff; sie sind trotzdem sehr verschieden, aber merkwürdigerweise ist die Chinolinsäure mit benachbarten Carboxylen schwächer, als Isocinchomeronsäure, deren Carboxyle in der Parastellung stehen.

Von den beiden übrigen Säuren ist die Cinchomeronsäure ($\beta\gamma$) stärker, als die Pyridindicarbonsäure ($\beta\beta'$). Ob die Ursache davon die benachbarte Stellung der Carboxyle in der ersten Säure, oder das Vorhandensein eines γ-Carboxyls ist, will ich nicht entscheiden.

Die beobachteten Thatsachen lassen sich sonach dahin zusammenfassen, dass bei den Dicarbonsäuren des Pyridins die α-Stellung des Carboxyls die stärksten, die β-Stellung die schwächsten Säuren ergiebt; die γ-Stellung liegt in der Mitte.

Im Anschluss an die eben besprochenen Stoffe sollen noch einige ihrer Abkömmlinge besprochen werden. Eine von Weidel erhaltene Oxycinchomeronsäure von der Constitution 

ergab[1]):

1) Die Lösung fluorescirt blau.

Tab. 187. Oxycinchomeronsäure, $C^5H^2(OH)N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	264	74.4	1.69
256	296	83.4	1.64
512	320	90.2	1.62
1024	337	94.9	1.72
2048	347	97.8	—

$K = 1.67$

Die Constante der Cinchomeronsänre ist 0.21; durch den Eintritt des Hydroxyls in der Orthostelle neben einem Carboxyl ist die Dissociationsconstante auf den 8fachen Werth gewachsen. Die Zahl ist kleiner, als der entsprechende Factor 17 bei der Benzoesäure, beweist aber doch, dass auch am Pyridinkern ein Orthohydroxyl erheblich verstärkend wirkt. Es ist dies die oben (S. 114) vorausgenommene Bestätigung des dort gezogenen Schlusses, dass die aus α-Oxycinchomeronsäure durch Kohlensäureabspaltung entstehende Säure nicht Oxynicotin-, sondern α'-Oxypicolinsäure ist.

Von Hantzsch war mir eine Anzahl methylirter Di- und Tricarbonsäuren des Pyridins gegeben worden. Erstere waren sämmtlich Abkömmlinge der $\beta\beta'$-Pyridincarbonsäure.

Tab. 188. α-Methylpyridindicarbonsäure, $C^5H^2(CH^3)N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 353$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	138.6	39.3	0.199
256	177.8	50.4	0.200
512	221.6	62.8	0.207
1024	264.4	75.0	0.220
2048	288.9	81.8	—

$K = 0.20$

Die $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure hat $K = 0.15$; durch den Eintritt des Methyls an der α-Stelle ist somit die Säure etwas stärker geworden.

Eine Dimethylpyridindicarbonsäure, in welcher die beiden Methylgruppen die Stellen α und α' einnehmen, war mir von Skraup gegeben worden, der sie von Hantzsch erhalten hatte.

Tab. 189. $\alpha\alpha'$-Dimethylpyridindicarbonsäure, $C^5H(CH^3)^2N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	168.5	47.9	0.344
256	209.9	59.7	0.345
512	252.9	71.9	0.359
1024	288.5	82.0	0.365
2048	306.4	87.1	—

$K = 0.34$

Das zweite, an der α'-Stelle eingetretene Methyl hat die Säure weiterhin verstärkt, und zwar in grösserem Verhältniss, als das erste Methyl es that. Der erste Factor ist 1.3, der zweite ist 1.7.

Eine zweite Dimethylpyridindicarbonsäure, welche ich von Hantzsch erhalten hatte, enthält ein Methyl in der α-, das zweite in der γ-Stellung. Sie ist stärker, als die isomere $\alpha\alpha'$-Verbindung.

Tab. 190. $\alpha\gamma$-Dimethylpyridindicarbonsäure, $C^5H(CH^3)^2N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	197	56.0	0.55
256	237	67.4	0.54
512	271	77.0	0.50
1024	296	84.2	—
2048	310	88.1	—

$K = 0.55$

Das Verhältniss zur α-Methylpyridincarbonsäure ist 1 : 2.7, also viel grösser, als bei der $\alpha\alpha'$-Verbindung. Die Constante der $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure ist durch diese beiden Methylgruppen auf ihren 3.6fachen Werth gebracht worden.

39. Polycarbonsäuren des Pyridins. Dieselben Beziehungen, wie die oben auseinandergesetzten, finden sich an den Tricarbonsäuren des Pyridins wieder, von denen ich gleichfalls Proben von Skraup, Hantzsch und Weidel erhalten hatte.

Tab. 191. Pyridintricarbonsäure, $C^5H^2N(COOH)^3(\alpha\beta\gamma)$.

v	μ (Weidel)	μ (Skraup)
64	237	—
128	284	289
256	333	337
512	385	387
1024	441	438
2048	498	494
4096	547	541

Bei den Tricarbonsäuren ist eine Berechnung der Constanten ausgeschlossen, wenn sie, wie im vorliegenden Falle, so gute Leiter sind.

Tab. 192. Pyridintricarbonsäure, $C^5H^2N(COOH)^3(\alpha\beta\beta')$.

v	μ (Skraup)	μ (Hantzsch)
128	277	277
256	327	328
512	381	383
1024	439	440
2048	499	502
4096	556	560

Tab. 193. Pyridintricarbonsäure, $C^5H^2N(COOH)^3(\beta\gamma\beta')$.

v	μ
128	233
256	278
512	323
1024	371
2048	417
4096	466

Die $(\beta\gamma\beta')$-Säure habe ich von Hantzsch erhalten.

Die bei den Dicarbonsäuren gefundenen Beziehungen wiederholen sich hier. Die Säuren, welche ein α-Carboxyl enthalten, sind die stärkeren, und unter ihnen ist wieder die mit einem γ-Carboxyl der mit einem β-Carboxyl überlegen. Die schwächste ist die $(\beta\gamma\beta')$-Säure; sie ist indessen immer noch stärker, als alle Dicarbonsäuren.

Von Hantzsch habe ich endlich noch eine Tetracarbonsäure $\alpha\beta\gamma\beta'$ und die Pentacarbonsäure des Pyridins erhalten.

Tab. 194. Pyridintetracarbonsäure, $C^5HN(COOH)^4(\alpha\beta\gamma\beta')$.

v	μ
256	466
512	531
1024	590
2048	647
4096	692

Tab. 195. Pyridinpentacarbonsäure, $C^5N(COOH)^5$.

v	μ
256	610
512	685
1024	763
2048	834
4096	903

Wie zu erwarten war, lässt die Ansammlung der Carboxyle die Säuren sehr stark werden. Von dem Maximum der fünfbasischen Säuren, welches bei 1750 bis 1800 liegt, ist indessen die Pentacarbonsäure noch weit entfernt.

In Bezug auf den Einfluss vorhandener Methylgruppen lassen sich gleichfalls dieselben Beziehungen wiedererkennen, wie sie bei den Dicarbonsäuren beobachtet wurden. Die beiden nachstehenden Säuren habe ich von Hantzsch erhalten.

Tab. 196. α'-Methylpyridintricarbonsäure, $C^5H(CH^3)N(COOH)^3$.

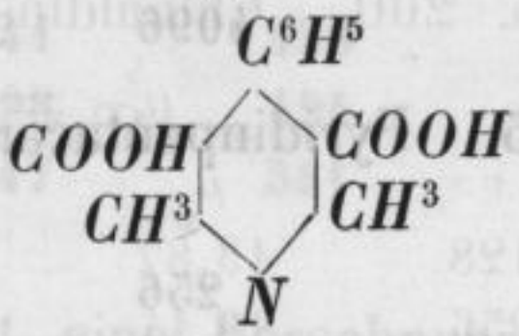
v	μ	Pyridintricarbons. $\alpha\beta\beta'$
128	285	277
256	343	328
512	405	383
1024	468	440
2048	532	502
4096	590	560

Tab. 197. γ-Methylpyridintricarbonsäure, $C^5H(CH^3)N(COOH)^3$.

v	μ
128	343
256	408
512	476
1024	538
2048	590
4096	622

Beide Säuren sind Abkömmlinge der $\alpha\beta\beta'$-Pyridintricarbonsäure. Sie erweisen sich beide stärker als diese, und zwar wirkt wiederum

das an der γ-Stelle eingetretene Methyl bedeutend stärker, als von der α-Stelle aus.

Der eigenthümliche Gegensatz, in welchem die Verhältnisse der Pyridincarbonsäuren zu den anderen untersuchten Stoffen stehen, zeigt sich weiter beim Eintritt des Phenyls. Von Hantzsch habe ich eine Phenyllutidindicarbonsäure  erhalten, welche

im Gegensatz zu allen Analogieen nicht nur weit schwächer ist, als die Lutidindicarbonsäure, sondern selbst als die $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure, welche ihrerseits die schwächste aller Dicarbonsäuren ist.

Tab. 198. Phenyllutidindicarbonsäure, $C^5(CH^3)^2(C^6H^5)N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 350.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	76.9	21.9	0.0120
1024	101.4	29.0	0.0116
2048	134.1	38.4	0.0117

$K = 0.012$

Die Constante der $\beta\beta'$-Dicarbonsäure ist 0.15, die der Lutidindicarbonsäure ist 0.34. Der Eintritt der negativen Phenylgruppe hat eine Verkleinerung der Constanten auf etwa ein Dreissigstel ihres Werthes hervorgebracht. Es müssen ganz ungewöhnliche Verhältnisse am Pyridinkern obwalten, welche diese unerwarteten Einflüsse zum Vorschein kommen lassen.

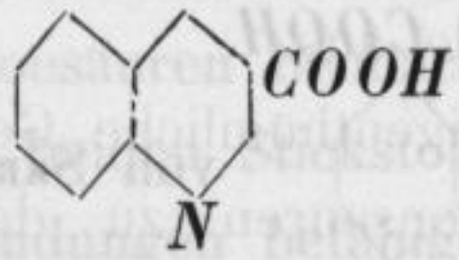
Der saure Aethylester dieser Säure, welchen ich ebenfalls von Hantzsch erhalten habe, leitet schlechter, als die Säure selbst, was zu erwarten war. Die Constante zeigt eine beträchtliche Abnahme, der Stoff ist daher wohl nicht als völlig rein anzusehen.

Tab. 199. Phenyllutidindicarbonäthylestersäure.

$\mu_\infty = 350.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	27.58	7.88	0.0053
256	37.01	10.57	0.0049
512	49.15	14.05	0.0045
1024	65.98	18.86	0.0043

$K = 0.004$

40. Chinolincarbonsäuren und Verwandtes. Von Weidel dargestellte Chinaldinsäure, 

, ergab:

Tab. 200. Chinaldinsäure, $C^9H^6N.COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	13.87	3.94	0.00126
256	19.14	5.44	0.00122
512	26.01	7.40	0.00116
1024	34.80	9.89	0.00106

$K = 0.0012$

Die Säure ist der Picolinsäure ($K = 0.0003$) zu vergleichen. Sie ist stärker, als diese, ebenso wie α-Naphtoesäure stärker ist, als Benzoesäure. Die bei der Picolinsäure beobachtete Abnahme der Constanten ist, wenn auch in viel geringerem Grade, gleichfalls zu erkennen.

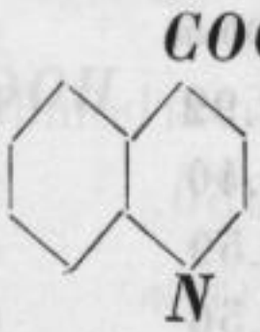
Die der Isonicotinsäure analoge Cinchoninsäure habe ich gleichfalls von Weidel erhalten.

Tab. 201. Cinchoninsäure.

$\mu_\infty = 355$.

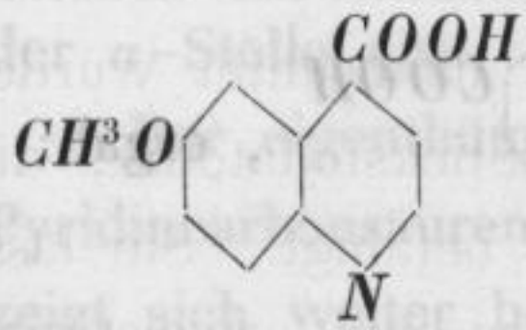
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	9.94	2.82	0.00127
128	13.89	3.95	0.00127
256	19.40	5.51	0.00125
512	27.04	7.68	0.00125
1024	37.22	10.58	0.00123

$K = 0.0013$

Cinchoninsäure, 

ist stärker, als Chinaldinsäure, ebenso wie Picolinsäure stärker ist, als Isonicotinsäure. Doch ist im Falle der Pyridinmonocarbonsäuren der Unterschied ziemlich bedeutend, während er hier sehr gering ist.

Als Abkömmling der Cinchoninsäure wird die Chininsäure,



von Skraup[1]) formulirt; demselben verdanke ich auch das untersuchte Präparat.

Tab. 202. Chininsäure, $C^9H^5(OCH^3)N.COOH$.

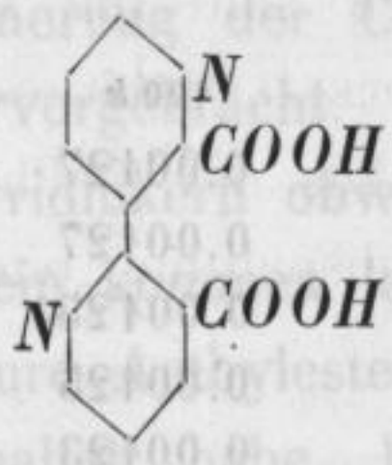
$\mu_\infty = 351.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	17.05	4.86	0.00097
512	23.16	6.60	0.00091
1024	31.40	8.95	0.00086

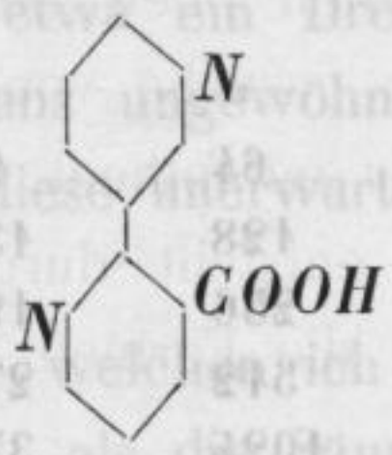
$K = 0.0009$

Die Leitfähigkeit kommt der der Cinchoninsäure ziemlich nahe, ist aber etwas geringer. Der Einfluss des im Benzolring befindlichen Oxymethyls wirkt also hier schwächend.

Von Skraup habe ich Carbonsäuren des Dipyridyls erhalten. Wie derselbe gezeigt hat[2]), giebt *m*-Phenylendiamin bei der Chinolinsynthese Phenanthrolin, welches durch Oxydation ähnlich dem Phenanthren bei der Oxydation in eine zweibasische Säure übergeht. Letztere spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab, und giebt eine Dipyridylmonocarbonsäure. Die Constitution beider Verbindungen ist



und



Tab. 203. Dipyridylmonocarbonsäure, $C^{10}H^7N^2.COOH$.

$\mu_\infty = 350.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	10.20	2.92	0.00137
128	15.40	4.40	0.00158
256	23.05	6.59	0.00182
512	33.47	9.56	0.00198
1024	46.76	13.35	0.00201

$K = 0.002$

1) Monatsh. **4**, 699. 1883.

2) Skraup u. Vortmann, Monatsh. **3**, 570. 1882.

Die Säure zeigt in auffälliger Weise eine Zunahme der Constanten, ähnlich wie sie bei den Amidobenzoesäuren beobachtet wurde; sie ist also vermuthlich durch eines der beiden Stickstoffatome, die sie enthält, zur Bildung von Doppelverbindungen befähigt. Sie lässt sich als ein Abkömmling der Nicotinsäure auffassen und erweist sich um ein Geringes stärker, als diese.

Tab. 204. Dipyridyldicarbonsäure, $C^{10}H^6N^2(COOH)^2$.

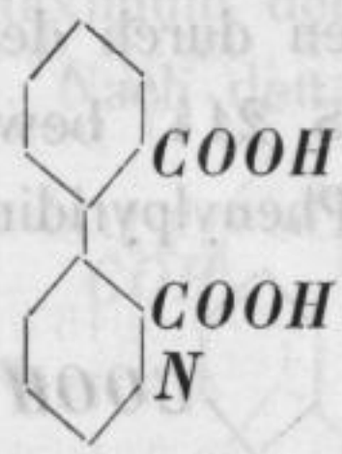
$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	63.06	18.0	0.0309
256	87.12	24.9	0.0322
512	117.0	33.5	0.0330
1024	150.9	43.1	0.0319
2048	187.5	53.6	0.0303

$K = 0.032$

Durch das zweite Carboxyl wird die Leitfähigkeit der Säure bedeutend erhöht, so dass sie der Diphensäure sich nähert. Indessen bleibt sie noch weit hinter den Werthen zurück, welche die Dicarbonsäuren des Pyridins, deren schwächste $K = 0.15$ hat, aufweisen.

Analog den oben behandelten Stoffen sind die Phenylpyridincarbonsäuren, welche von Skraup und Cobenzl[1]) dargestellt und von Ersterem mir mitgetheilt worden sind. Aus der β-Phenylpyridindicarbonsäure entsteht durch Kohlensäureabspaltung eine o-Pyridinbenzoesäure; die Formeln sind:



und

1) Monatsh. 4, 450 u. 466. 1883.

Tab. 205. *o*-Pyridinbenzoesäure, $C^6H^4(C^5H^4N)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	7.65	2.18	0.00038
256	10.93	3.12	0.00039
512	16.00	4.57	0.00043
1024	23.30	6.66	0.00046

$K = 0.0005$

Obwohl Pyridin eine viel schwächere Basis ist, als Ammoniak, so ist die *o*-Pyridinbenzoesäure deutlich schwächer, als die *o*-Amidobenzoesäure. Gleichzeitig macht sich das für diese Stoffe bezeichnende Ansteigen der Constanten geltend.

Tab. 206. Phenylpyridindicarbonsäure, $C^{11}H^7N(COOH)^2$.

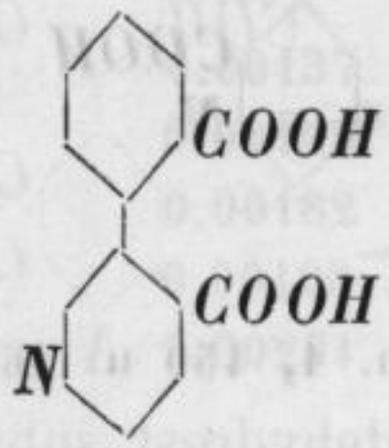
$\mu_\infty = 350$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	27.22	7.78	0.0103
128	38.57	11.01	0.0106
256	53.98	15.44	0.0110
512	74.46	21.30	0.0113
1024	100.9	28.85	0.0114
2048	132.4	37.85	0.0113

$K = 0.011$

In merkwürdigem Gegensatz zu der analog constituirten Dipyridyldicarbonsäure ist die Constante, trotzdem ein Pyridinrest durch Phenyl ersetzt ist, weit kleiner geworden; sie beträgt etwa ein Drittel jener. Es scheint, das dies Verhalten dieselbe Ursache hat, welche das starke Absinken der Constanten durch den Eintritt von Phenyl in der Phenyllutidindicarbonsäure (S. 214) bewirkt.

Eine der letzten Säure isomere *α*-Phenylpyridindicarbonsäure aus *α*-Naphtylamin, welche der Formel



entspricht, habe ich gleichfalls von Skraup erhalten.

Tab. 207. α-Phenylpyridindicarbonsäure, $C^{11}H^7N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 350.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	40.2	11.5	0.0117
256	57.7	16.5	0.0127
512	80.8	23.1	0.0136
1024	110.3	31.5	0.0141
2048	144.0	41.2	0.0141

$K = 0.012$

Die Säure ist etwas stärker, als die isomere β-Verbindung, was wahrscheinlich mit dem Uebergang des Stickstoffs aus der Ortho- in die Metastellung zu einem Carboxyl in Beziehung steht. Die Constante der Dipyridyldicarbonsäure wird freilich bei weitem nicht erreicht.

Endlich sollen hier noch Messungen an der Papaverinsäure, welche ich von dem Erforscher des Papaverins, G. Goldschmiedt, erhalten habe, eine Stelle finden.

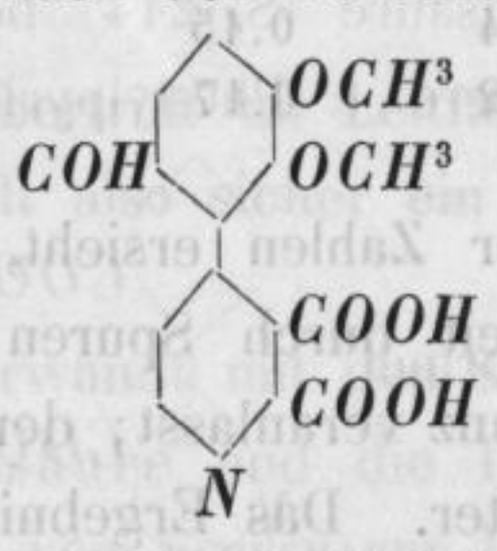
Tab. 208. Papaverinsäure, $C^{13}H^{11}O^3N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 350.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	271.5	77.6	1.05
512	305.0	87.1	1.15
1024	338.7	—	—
2048	377.5	—	—

$K = 0.9$

Die Säure ist so stark, dass die Constante wegen der Annäherung an das Maximum der einbasischen Säuren sich nur angenähert schätzen lässt. Nach den Forschungen von Goldschmiedt kommt ihr die Constitution



zu; sie ist eine durch einen Protocatechualdehydrest substituirte Chinolinsäure. Da die Constante der letzteren nur 0.30 beträgt, so ist hier statt der Schwächung, welche sonst die Pyridincarbonsäuren durch Phenyl erfahren, eine

erhebliche Verstärkung, wohl unter Mitwirkung der drei sauerstoffhaltigen Gruppen, eingetreten.

41. Mekonsäuregruppe. Die Säuren dieser Gruppe, welche sich als Carboxylderivate eines sauerstoffhaltigen Kernes auffassen lassen, zeichnen sich durch sehr hohe Werthe der Leitfähigkeit aus. Ich habe schon früher angegeben, dass Mekonsäure fast ebensogut leitet, wie Schwefelsäure. Da mir eben kein neues Präparat zur Hand ist, gebe ich die früheren Zahlen wieder.

Tab. 209*. Mekonsäure, $C^5HO^2(OH)(COOH)^2$.

v	μ
32	434
64	485
128	543
256	602
512	650
1024	694

Die Werthe für höhere Verdünnungen sind vermuthlich zu klein. Wie man sieht, ist bereits bei $v = 32$ das erste Stadium der Dissociation weit überschritten.

Die Komensäure habe ich nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt. In der Pyromekonsäure, $C^5H^3O^2(OH)$, ist kein Carboxyl mehr vorhanden, sondern nur noch ein phenolartiges Hydroxyl. Dementsprechend ist die Leitfähigkeit dieses Stoffes sehr gering.

Tab. 210. Pyromekonsäure, $C^6H^3O^2(OH)$.

$\mu_\infty = 358$.

v	μ	$100\,m$
16	0.52	0.14
32	0.54	0.15
64	0.62	0.17

Wie man aus dem Gang der Zahlen ersieht, ist der grösste Theil der beobachteten Leitfähigkeit durch Spuren von Verunreinigungen in der untersuchten Substanz veranlasst; der reine Stoff leitet vermuthlich etwa zehnmal schlechter. Das Ergebniss entspricht der auf anderem Wege festgestellten Constitution des Stoffes und lässt weiterhin vermuthen, dass das Hydroxyl nicht in unmittelbarster Nähe der beiden Sauerstoffatome sich befindet.

Von Lieben habe ich Chelidonsäure erhalten, deren Leitfähigkeit sich wie folgt ergab:

Tab. 211. Chelidonsäure, $C^5H^2O^2(COOH)^2$.

v	μ
62.9	427
125.8	489
251.6	554
503.2	611
1006.4	651 (?)
2012.8	718

Die Säure lässt sich scharf mit Baryt und Phenolphtaleïn titriren, enthält also wahrscheinlich kein phenolisches Hydroxyl; für Mekonsäure gilt das Gegentheil. Sie ist etwas schwächer, als Mekonsäure; das Verhältniss der Verdünnungen, bei welchen die Leitfähigkeit annähernd gleich wird, ist 2 : 1. Wenn daher die Mekonsäure eine hydroxylirte Chelidonsäure ist, so kann das Hydroxyl der ersteren nicht in der Orthostellung zu einem Carboxyl stehen, sondern nimmt sehr wahrscheinlich eine Metastellung ein.

Die durch Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure entstehende Ammonchelidonsäure ist als eine Oxypyridindicarbonsäure erkannt worden.

Tab. 212. Ammonchelidonsäure, $C^5H^2N(OH)(COOH)^2$.

v	μ
170.5	367
341	412
682	457
1364	546

Die Säure übertrifft an Leitfähigkeit weit alle Pyridindicarbonsäuren; sie enthält also sicher ein Hydroxyl in der Orthostellung zu einem Carboxyl.

Als nahe verwandt mit den Stoffen der Mekonsäuregruppe wird die Dehydracetsäure und die Isodehydracetsäure betrachtet. Erstere hatte ich von Schuchardt bezogen.

Tab. 213. Dehydracetsäure, $C^8H^8O^4$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
119.4	8.85	2.50	0.00054
238.8	12.28	3.48	0.00053
477.6	17.25	4.89	0.00053
955.2	24.30	6.88	0.00053

$K = 0.00053$

Man ertheilt diesem Stoffe, welcher beim Erhitzen von Acetessigester in reichlicher Menge entsteht, gewöhnlich die Formel

$$\begin{array}{l} CH^3C - O - C - CH^3 \\ \quad\;\; \| \qquad\;\; \| \\ \;\; CH - CO - C - COOH \end{array}$$

, doch ist dieselbe zuverlässig falsch. Wie aus den obenstehenden Zahlen hervorgeht, ist die Dehydracetsäure ungemein schwach, viel schwächer als Essigsäure. Eine Carbonsäure aber von der obenstehenden Formel müsste mindestens so gut wie Salicylsäure leiten, d. h. die Constante müsste etwa 200mal grösser sein, als sie thatsächlich ist. Es folgt daraus, dass die Dehydracetsäure überhaupt kein Carboxyl enthält und ihre sauren Eigenschaften einem anderen beweglichen Wasserstoffatom verdankt[1]).

Ganz anders verhält sich die mit der Dehydracetsäure isomere Isodehydracetsäure, für welche von Hantzsch die Constitution

---

1) Man kann sich von der Bildung und Constitution der Dehydracetsäure folgende Vorstellung machen: Es greift zunächst eine Mol. Acetessigester in das Methylen einer zweiten und bildet unter Alkoholabspaltung

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H \\ CH^3 - CO - C - CO - OC^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; CO - CH^2 - CO - CH^3, \end{array}$$

aus welcher Verbindung unter Abspaltung einer zweiten Mol. Alkohol und Ringschliessung entsteht:

$$\begin{array}{ccccc} & & & CO & \\ & & \diagup & & \diagdown \\ CH^3 - CO - & CH & & & CH^2 \\ & | & & & | \\ & CO & \diagdown & & \diagup\; CO \\ & & & CH^2 & \end{array}$$

Dehydracetsäure wäre demnach ein Derivat des tautomeren Phloroglucins. Mit einer experimentellen Prüfung dieser Vermuthung werde ich mich nicht beschäftigen.

$$CH^3 - \overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{C} = C - \overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}$$
$$\underset{\underset{\displaystyle O - CO - CH}{|\quad\quad\quad\|}}{}$$

erkannt worden ist[1]). Die untersuchte Probe war ein Originalpräparat.

Tab. 214. Isodehydracetsäure, $C^7H^7O^2.COOH$.

$\mu_\infty = 353$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
65.3	155.6	44.1	0.532
130.6	194.3	55.0	0.515
261.2	237.4	67.3	0.530
522.4	273.2	77.4	0.508
1044.8	305.1	86.5	0.530

$K = 0.523$

Entsprechend ihrer Constitution ist Isodehydracetsäure sehr stark; ihre Constante ist fast genau tausend Mal grösser, als die der isomeren Dehydracetsäure.

Im Anschluss an die letzte Verbindung will ich hier noch meine Messungen an einer anderen Lactonsäure, der Terebinsäure, mittheilen. Das Präparat stammte von Schuchardt.

Tab. 215. Terebinsäure, $C^6H^9O^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	30.99	8.80	0.0265
64	43.00	12.20	0.0265
128	59.20	16.83	0.0265
256	80.16	22.78	0.0262
512	106.8	30.4	0.0260
1024	138.8	39.5	0.0252

$K = 0.0265$

Terebinsäure hat die Constitution $\begin{array}{l}(CH^3)^2C.CH^2.CH.COOH\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad |\quad\quad\quad |\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O\ -\ CO\end{array}$, sie ist das Lacton einer Oxyisobutylmalonsäure. Gegenüber der Malonsäure ($K = 0.158$) zeigt sich die Constante stark verkleinert.

2) L. A. **222**, 9. 1883.

42. Säuren der Kamphergruppe. Von Kachler, dem die Chemie der Oxydationsproducte des Kamphers so viel verdankt, habe ich eine Anzahl derselben erhalten, deren Messungen nachstehend verzeichnet sind.

Tab. 216. Kamphersäure, $C^8H^{14}(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	13.02	3.71	0.00224
128	18.21	5.19	0.00222
256	25.60	7.30	0.00225
512	35.81	10.20	0.00226
1024	49.27	14.05	0.00224
2048	67.32	19.25	0.00229

$K = 0.00225$

Kamphersäure ist ungemein schwach; die Constante ist noch kleiner, als die der Sebacylsäure. Daraus geht hervor, dass die beiden Carboxyle derselben sehr weit von einander entfernt sein müssen. Nimmt man an, dass der Kamphersäure ein Aethyl-Hexahydrobenzol zu Grunde liege, so wäre für die beiden Carboxyle die Parastellung zunächst anzunehmen. Dagegen spricht indessen die Fähigkeit der Anhydridbildung. Es scheint deshalb wahrscheinlicher, dass eines der Carboxyle sich in einer Seitenkette befindet. Jedenfalls scheint eine Formel ausgeschlossen, nach welcher die beiden Carboxyle in der Orthostellung am Hexahydrobenzol angenommen werden.

Durch weitere Oxydation entsteht aus der Kamphersäure die Camphoronsäure, $C^9H^{14}O^6$. Sie wird gewöhnlich als eine dreibasische Säure aufgefasst, doch ist diese Annahme bestimmt falsch. Beim Versuch, den Gehalt einer Lösung der Säure mit Baryt und Phenolphtaleïn zu titriren, ergab sich, dass kein scharfer Uebergang eintrat, woraus schon mit Sicherheit hervorgeht, dass es sich um keine Säure mit drei Carboxylen handeln kann, da diese ausnahmslos sich gut titriren lassen. Es ist somit wenigstens eines der beiden neu eingetretenen Sauerstoffatome als phenolisches Hydroxyl vorhanden. Das zweite ist möglicherweise als Carbonylsauerstoff zugegen, was durch Einwirkung von Hydroxylamin leicht festgestellt werden könnte.

Tab. 217. Camphoronsäure, $C^7H^{12}O^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	25.34	7.20	0.0174
64	35.20	10.00	0.0174
128	48.87	13.90	0.0175
256	67.08	19.05	0.0175
512	91.00	25.85	0.0176
1024	121.3	34.40	0.0176
2048	158.0	45.00	0.0178

$K = 0.0175$

Gegenüber der Kamphersäure ist die Constante auf den achtfachen Werth gestiegen. Die Wirkung der beiden Sauerstoffatome ist nicht erheblich, und ihr Eintritt hat somit jedenfalls nicht in unmittelbarster Nähe beider Carboxyle stattgefunden.

Durch weitere Oxydation mit Brom hat Kachler aus der Camphoronsäure zwei Oxycamphoronsäuren erhalten, die er durch die Bezeichnung mit α und β unterscheidet.

Tab. 218. α-Oxycamphoronsäure, $C^9H^{14}O^7$.

$\mu_\infty = 352.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	127.6	36.3	0.323
128	163.9	46.6	0.318
256	204.7	58.2	0.317
512	246.7	70.2	0.323
1024	286.2	81.4	0.348
2048	320.0	90.9	0.443

$K = 0.320$

Der Eintritt des weiteren Sauerstoffatoms hat eine sehr erhebliche Steigerung der Constanten hervorgebracht; sie ist der Camphoronsäure gegenüber auf den 17fachen Werth gestiegen. Es ist dies auch das Verhältniss zwischen Benzoe- und Salicylsäure; man hat daher Grund zur Annahme, dass die vorliegende Aenderung von ähnlicher Art sei. Jedenfalls ist sie weit grösser, als sie beim Eintritt des Hydroxyls an der α-Stelle in geraden Ketten zu sein pflegt.

Tab. 219. β-Oxycamphoronsäure, $C^9H^{14}O^7$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	166.4	47.3	0.66
128	206.2	58.6	0.65
256	246.1	70.0	0.64
512	283.4	80.6	0.65
1024	316.8	90.0	0.79
2048	344.2	97.8	—

$K = 0.65$

Die β-Oxycamphoronsäure hat eine doppelt so grosse Constante, als die isomere α-Verbindung. Die beiden Stoffe sind also jedenfalls nicht in dem Sinne isomer, wie z. B. α- und β-Oxypropionsäure. Vielmehr ist auch für die β-Verbindung der Eintritt des Hydroxyls in eine Stellung, die der Orthostellung am Benzol analog ist, anzunehmen. Ob im übrigen hier gewöhnliche Isomerie, oder vielleicht eine »räumliche« vorliegt, lässt sich auf Grund des vorliegenden Materials wohl noch nicht entscheiden.

Die durch folgeweise Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Kampher entstehende Kampherkohlensäure ergab:

Tab. 220. Kampherkohlensäure, $C^{10}H^{15}O.COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	35.00	10.0	0.0174
128	48.65	13.9	0.0175
256	66.83	19.0	0.0174
512	90.25	26.0	0.0176
1024	119.6	34.1	0.0173

$K = 0.0174$

Für die Constitution dieser Säure ist von W. Roser[1]) die Formel $C^9H^{15}CO.COOH$ in Vorschlag gebracht und begründet worden. Die Constante erscheint auffallend klein gegenüber der der Glyoxalsäure, $HCO.COOH$ ($K = 0.0474$), da alsdann der Eintritt der Gruppe C^9H^{15} für Wasserstoff eine Verminderung auf beinahe ein Drittel bewirken müsste, während in der Essigsäure ein ähnlicher

1) Ber. **18**, 3114. 1885.

Ersatz viel geringere Wirkung ausübt. Indessen ist der Unterschied nicht gross genug, um mit Bestimmtheit die Formel in Frage zu stellen.

Tab. 221. Campholsäure, $C^{10}H^{18}O^2$.

$\mu_\infty = 353.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
1024	23.5	6.64	0.00046
2048	30.8	8.74	0.00041

$K = 0.00044$

Da die schwächsten Monocarbonsäuren eine Constante von 0.0014 haben, so scheint es mir unwahrscheinlich, dass in der sogenannten Campholsäure, deren Constante mehr als dreimal kleiner ist, ein Carboxyl vorhanden sei. Viel eher ist anzunehmen, dass an dasselbe Kohlenstoffatom ein Hydroxyl und ein Carbonyl gebunden sei, und dadurch der saure Charakter der Verbindung hervorgerufen werde.

Von Dr. Beckmann erhielt ich eine Probe Oxymenthylsäure[1]), dieselbe ergab:

Tab. 222. Oxymenthylsäure, $C^{10}H^{18}O^3$.

$\mu_\infty = 351.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
42.7	10.48	2.99	0.00216
85.4	14.55	4.15	0.00207
170.8	20.35	5.80	0.00209
341.6	28.47	8.12	0.00210
683.2	39.66	11.30	0.00211
1366.4	54.92	15.65	0.00212

$K = 0.00210$

Die Constante der Säure ist sehr klein, sie übertrifft nur wenig die der Essigsäure. Somit kann sich das Sauerstoffatom der Oxymenthylsäure nicht in der Nähe ihres Carboxyls befinden.

Die Gesammtheit der vorstehenden Ergebnisse ladet sehr zu Speculationen über die Constitution des Kamphers und seiner Derivate ein. Indessen verzichte ich gern darauf, selbst solche anzu-

1) Mehländer, Inauguraldiss. Lpz. 1887.

stellen und begnüge mich, den Forschern, welche dies Problem bearbeiten, die mitgetheilten Anhaltspunkte gegeben zu haben.

43. Aromatische Sulfonsäuren. Die Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe sind sämmtlich so stark, dass man ihre Dissociationsconstante nicht mehr bestimmen kann; bei mässigen Verdünnungen bereits sind über 90 Procent der Säuren in die Jonen gespalten. In das Gebiet der Messbarkeit gelangen diese Säuren aber durch die Aufnahme einer Amidogruppe, welche den sauren Charakter so weit herabdrückt, dass selbst ein oder zwei eintretende Bromatome die ursprüngliche Stärke nicht wieder vollständig herstellen.

Ich habe eine ziemlich grosse Anzahl hierhergehöriger Stoffe untersucht, von denen ich einen Theil selbst dargestellt habe. Die meisten Präparate verdanke ich indessen der Güte Limpricht's, der sich um die Untersuchung der hierhergehörigen Stoffe mehr als jeder andere Forscher verdient gemacht hat.

Ich gebe zunächst die Zahlen für die drei Amidobenzolsulfonsäuren; die Orthoverbindung habe ich von Limpricht erhalten, die beiden anderen nach bekannten Methoden selbst dargestellt.

Tab. 223. *o*-Amidobenzolsulfonsäure, $C^6H^4(NH^2)SO^3H$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	130.4	36.6	0.335
128	167.8	47.1	0.328
256	208.8	58.5	0.322
512	249.8	69.8	0.315
1024	286.9	80.0	0.313

$K = 0.330$

Tab. 224. *m*-Amidobenzolsulfonsäure, $C^6H^4(NH^2)SO^3H$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	36.5	10.25	0.0183
128	50.7	14.26	0.0185
256	70.0	19.70	0.0189
512	94.4	26.55	0.0188
1024	123.5	34.70	0.0182

$K = 0.0185$

Tab. 225. p-Amidobenzolsulfonsäure, $C^6H^4(NH^2)SO^3H$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	45.5	12.79	0.0586
64	62.4	17.52	0.0580
128	84.8	23.80	0.0580
256	113.5	31.8	0.0580
512	148.2	41.6	0.0578
1024	188.6	53.0	0.0584

$K = 0.0581$

Die Ergebnisse der vorstehenden Messungen sind in hohem Grade auffällig. Während sonst ausnahmslos die Orthostelle die des grössten Einflusses ist, erweist sich dieselbe im vorliegenden Falle als die des geringsten; die Benzolsulfonsäure wird durch ein an dieser Stelle eintretendes Amid am wenigsten geschwächt. Die grösste Schwächung erfolgt von der Metastelle aus, die Parastelle liegt in dieser Beziehung zwischen beiden. Es ist natürlich, dass ich solchen Thatsachen gegenüber zuerst an eine Verwechselung des Präparats dachte, doch ergab eine Aequivalentgewichtsbestimmung eine vollkommen richtige Zahl. Auch dürfte wohl ein Fehler in der Constitutionsbestimmung ausgeschlossen sein, so dass die unerwartete Thatsache wohl nur in der besonderen Natur des Schwefelsäurerestes, oder wohl wesentlich des Schwefels ihren Grund haben wird. An den Verbindungen dieses Elementes sind ohnedies schon bei früherer Gelegenheit einzelne ungewöhnliche Erscheinungen bemerkt worden.

Von Abkömmlingen dieser drei Stoffe erwähne ich zunächst eine benachbarte Diamidobenzolsulfonsäure $SO^3H : NH^2 : NH^2 = 1 : 2 : 3$. Ich habe sie von Limpricht erhalten, dessen Schüler Sachse[1]) sie dargestellt hat.

Tab. 226. Diamidobenzolsulfonsäure 1 : 2 : 3.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
43.7	14.77	4.20	0.00422
87.4	21.58	6.13	0.00458
174.8	30.82	8.76	0.00482
349.6	43.51	12.36	0.00498
699	59.80	17.00	0.00498
1398	81.25	23.09	0.00496

$K = 0.0050$

1) L. A. **188**, 148. 1877.

Geht man von der *o*-Amidosäure aus, so hat der Eintritt des zweiten Amids an der *m*-Stelle die Constante 66mal kleiner gemacht. Nimmt man an, dass das Meta-Amid in demselben Verhältniss die Constante der Benzolsulfonsäure vermindert habe, so würde für letztere der Werth $K = 1.22$ folgen. Doch ist diese Zahl unzweifelhaft zu klein. Im Uebrigen ist zu bemerken, dass die Diamidobenzolsulfonsäure ebenso wie die Amidobenzoesäuren eine bei grösserer Concentration anwachsende Constante aufweist, die indessen bei 350 l schon einen weiterhin unveränderlichen Werth annimmt.

Eine Bromamidobenzolsulfonsäure von der Constitution $SO^3H : NH^2 : Br = 1 : 2 : 5$ ergab:

Tab. 227. Bromamidobenzolsulfonsäure 1 : 2 : 5.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
219	294	83.1	1.75
438	298	89.6	1.65
876	313	94.1	1.61
1652	322	97.0	1.68

$K = 1.67$

Die Substanz war von Thomas[1]) dargestellt und mir von Limpricht übergeben worden. Da die Constante der *o*-Amidosäure 0.330 ist, so bewirkt das an der Metastelle eintretende Brom eine Vergrösserung auf das 5fache. Bei der Benzoesäure beträgt der Factor nur 2.3.

Ein zweites, an der Stelle 4 eintretendes Bromatom bedingt folgende Werthe:

Tab. 228. Dibromamidobenzolsulfonsäure 1 : 2 : 4 : 5.

$\mu_\infty = 353.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
278	338	95.8	7.9
556	346	97.8	7.8
1112	351	99.6	—

$K = 7.9$

Es hat eine weitere Vergrösserung der Constanten um den 4.7fachen Werth stattgefunden. Natürlich ist bei einer so bedeu-

1) L. A. 186, 126. 1877.

tenden Annäherung der Leitfähigkeit an das Maximum die Bestimmung von K schon sehr unsicher und die gute Uebereinstimmung der beiden Zahlen muss als Zufall angesehen werden.

Eine isomere Dibromamidobenzolsulfonsäure von der Constitution $SO^3H : NH^2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5$, die ich gleichfalls von Limpricht erhalten hatte, ergab:

Tab. 229. Dibromamidobenzolsulfonsäure 1 : 2 : 3 : 5.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
109.8	338	95.5	18
219.6	343	96.8	13
439.2	346	97.5	9
878.4	348	98.5	—

Man sieht an den für $100\,k$ erhaltenen Werthen die grosse Unsicherheit, welche der Constantenbestimmung so starker Säuren innewohnt, denn die vorhandenen Schwankungen von 2 : 1 im Werthe von K würden durch weniger als ein Procent Aenderung der Leitfähigkeitswerthe aufgehoben werden können. Hierzu kommt in solchen Fällen noch die principielle Unsicherheit über den Maximalwerth, bei welchem gleichfalls Aenderungen von einer oder zwei Einheiten sehr starke Verschiebungen der Constanten bedingen.

Ein drittes Bromatom, welches in die Molekel eingeführt wird, lässt allerdings seinen steigernden Einfluss noch erkennen, die Möglichkeit einer Constantenberechnung aber ist ausgeschlossen. Die untersuchte, gleichfalls von Limpricht erhaltene Säure hatte die Constitution $SO^3H : NH^2 : Br : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$.

Tab. 230. Tribromamidobenzolsulfonsäure 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ
194.5	343
389	347
778	351
1556	354

Viel schwächer, als die vorstehend besprochenen Stoffe, sind naturgemäss die Abkömmlinge der anderen Amidosulfonsäuren, welche ihrerseits weit kleinere Constanten haben. Ein Abkömmling der

Metasäure von der Constitution $SO^3H : NH^2 : Br = 1 : 3 : 4$, die ich gleichfalls durch Limpricht erhielt, ergab:

Tab. 231. Bromamidobenzolsulfonsäure 1 : 3 : 4.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
73.5	224.4	63.4	1.49
147	251.8	71.2	1.20
294	276.5	78.2	0.95
588	296.3	83.8	0.73
1176	312.6	88.7	0.59

Die stark abnehmenden Werthe der Constanten zeigen, dass die untersuchte Substanz ein Gemenge ist.

Eine andere Säure von der Constitution $SO^3H : NH^2 : Br = 1 : 3 : 6$ ergab dagegen recht gute Constanten.

Tab. 232. Bromamidobenzolsulfonsäure 1 : 3 : 6.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	70.0	19.75	0.075
128	92.3	26.25	0.073
256	122.5	34.65	0.072
512	157.4	44.50	0.070
1024	197.5	55.80	0.069

$K = 0.072$

Die Constante der Metaamidosäure ist 0.0185, der durch das Brom an der Orthostelle bedingte Factor beträgt nur 3.9 und ist daher kleiner, als der von Brom in der Metastelle bedingte, welcher 5 beträgt. Dieser auffallende Umstand scheint mit der ungewöhnlich kleinen Wirkung des Amids an der Orthostelle in Beziehung zu stehen.

Eine von Limpricht erhaltene Dibromamidobenzolsulfonsäure von der Constitution $SO^3H : NH^2 : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 6$, welche also noch ein Bromatom in der Parastelle mehr besitzt, als die vorbesprochene Substanz, ergab:

Tab. 233. Dibromamidobenzolsulfonsäure 1 : 3 : 4 : 6.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
71.9	262	74.0	2.9
143.8	289	81.8	2.6
287.6	313	88.4	2.3
575.2	329	92.9	2.1
1150.4	340	96.0	2.0

$K = 2.5$

Die Constante nimmt um etwa 30 Procent ab, die Säure befindet sich also noch nicht völlig in dem zur elektrischen Untersuchung geeigneten Zustande. Der Mittelwerth der Constanten, 2.5, ist 35 mal grösser, als der der *o*-Brom-*m*-Amidobenzolsulfonsäure. Eine derartig starke Wirkung des Broms von der Parastelle aus kann ich nicht für wahrscheinlich halten, und mir scheint daher die Constitutionsbestimmung entweder dieser, oder der in Tab. 232 verzeichneten Säure zweifelhaft.

Einige Tribromamidobenzolsulfonsäuren von der Constitution $SO^3H : NH^2 : Br : Br : Br = 1 : 3 : 2 : 4 : 5$, $1 : 3 : 2 : 4 : 6$ und $1 : 2 : 3 : 4 : 5$, die ich gleichfalls von Limpricht erhielt, gestatten wegen allzuweit vorgeschrittener Dissociation keine Berechnung der Constanten.

Tab. 234. Tribromamidobenzolsulfonsäure 1 : 3 : 2 : 4 : 5.

v	μ
111.5	338
223	343
446	346
892	349

Tab. 235. Tribromamidobenzolsulfonsäure 1 : 3 : 2 : 4 : 6.

v	μ
111	340
222	343
444	346
888	349

Tab. 236. Tribromamidobenzolsulfonsäure 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

v	μ
194.5	343
389	347
778	351
1556	354

Die gefundenen Leitfähigkeiten weichen von einander kaum ab und bewegen sich ganz in der Nähe des Maximums.

44. Toluidin- und Xylidinsulfonsäuren. Von Friedländer habe ich eine Sulfonsäure des Orthotoluidins, aus Nitrotoluolsulfonsäure gewonnen, erhalten, welche die Constitution $SO^3H : NH^2 : CH^3 = 1 : 3 : 4$ hatte.

Tab. 237. Toluidinsulfonsäure 1 : 3 : 4.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	42.3	11.56	0.0236
128	56.8	16.01	0.0238
256	77.2	21.75	0.0235
512	104.6	29.07	0.0233
1024	137.5	38.43	0.0235

$K = 0.0236$

Die Metaamidobenzolsulfonsäure hat die Constante 0.0185; das in Parastellung zum Schwefelsäurerest stehende Methyl vergrössert somit den Werth von K im Verhältniss 1 : 1.28.

Eine zweite, von Friedländer erhaltene Substanz war eine Xylidinsulfonsäure von der Constitution $SO^3 : NH^2 : CH^3 : CH^3 = 1 : 4 : 2 : 5$, also ein Abkömmling der Sulfanilsäure.

Tab. 238. Xylidinsulfonsäure 1 : 4 : 2 : 5.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	55.4	15.49	0.0443
128	73.9	20.92	0.0433
256	101.4	28.54	0.0446
512	131.7	37.02	0.0426
1024	170.1	47.85	0.0429

$K = 0.0440$

Sulfanilsäure hat $K = 0.0581$; die beiden Methylgruppen zusammen bedingen somit eine Schwächung im Verhältniss 1 : 1.3.

Durch Erhitzen von Orthotoluidin mit Schwefelsäure in äquimolekularen Verhältnissen erhielt ich eine Säure, welche folgende Zahlen gab:

Tab. 239. Orthotoluidinsulfonsäure.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	36.7	10.34	0.0746
32	50.7	14.31	0.0747
64	69.9	19.74	0.0758
128	93.9	26.53	0.0748
256	125.1	35.4	0.0757
512	161.6	45.6	0.0746
1024	203.0	57.3	0.0751

$K = 0.0750$

Da beim Sulfuriren von aromatischen Amidokörpern der Schwefelsäurerest nur in die Ortho- oder Parastellung zu gehen pflegt, so ist für die Säure die Constitution $SO^3H : NH^2 : CH^3 = 1 : 2 : 3$ oder $1 : 4 : 5$ möglich. Die Constante 0.0750 kommt der der Sulfanilsäure, 0.0581 nahe, und für die Wirkung des in der Metastelle befindlichen Methyls wäre wie für die des Paramethyls eine 1.3 malige Verstärkung anzunehmen. Die Orthoamidobenzolsulfonsäure hat die Constante 0.330, welche 4.4 mal grösser ist, als die der vorliegenden Säure; diese als ein Methylderivat jener zu betrachten, scheint nicht angängig zu sein.

Aus Paratoluidin entsteht beim Sulfuriren mit der äquimolekularen Schwefelsäuremenge eine Säure, deren Leitfähigkeit sich wie folgt ergab:

Tab. 240. Paratoluidinsulfonsäure.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	71.4	20.16	0.0795
128	95.5	26.95	0.0777
256	120.6	35.77	0.0779
512	163.1	46.06	0.0768
1024	203.9	57.52	0.0761

$K = 0.0777$

Dies Ergebniss ist mir ein Räthsel, das ich nicht zu lösen vermag. Nach allen Analogieen kann beim directen Sulfuriren aus *p*-Toluidin nur die Säure $SO^3H : NH^2 : CH^3 = 1 : 2 : 5$, d. h. ein Abkömmling der *o*-Amidobenzolsulfonsäure mit einer Constante von etwa 0.35 entstehen.

Aus *m*-Toluidin erhielt ich endlich gleichfalls eine einheitliche, ziemlich schwerlösliche Säure, der nach den Analogieen die Constitution $SO^3H : NH^2 : CH^3 = 1 : 4 : 2$ zukommt.

Tab. 241. *m*-Toluidinsulfonsäure.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	68.3	19.30	0.0361
256	91.8	25.95	0.0355
512	122.1	34.52	0.0356
1024	158.4	44.75	0.0354

$K = 0.0357$

Die Säure charakterisirt sich, der Voraussetzung entsprechend, als ein Abkömmling der Sulfanilsäure; ihre Constante ist um das 1.6fache kleiner, als die der letzteren. Methyl in der Orthostellung scheint somit schwächend zu wirken. Dies stimmt mit den Messungen an der Xylidinsulfonsäure überein, welche ein Methyl in der Ortho- und eines in der Metastellung enthält. Für letzteres wurde eine Verstärkung auf das 1.3fache gefunden, während beide Methyle eine Schwächung in gleichem Verhältniss hervorgebracht haben; das Orthomethyl muss also im Verhältniss $1.3 \times 1.3 = 1.69$ schwächend wirken, was mit dem oben erhaltenen Ergebniss auf das Beste übereinkommt.

Eine durch Limpricht erhaltene, von Schwanert dargestellte Diamido-*p*-Sulfotoluolsäure[1]) ergab:

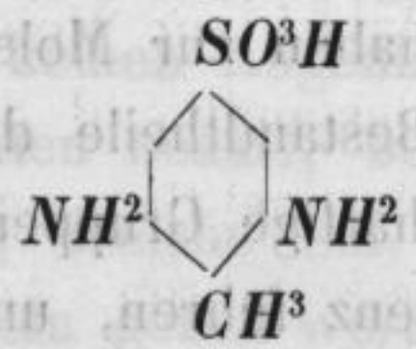
1) L. A. **186**, 360. 1877.

Tab. 242. Diamido-*p*-Sulfotoluolsäure.

$\mu_\infty = 353.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
60.35	17.74	5.02	0.00440
120.7	25.09	7.11	0.00451
241.4	35.30	10.00	0.00461
482.8	49.16	13.92	0.00467
965.6	67.34	19.15	0.00470

$K = 0.0047$

Die Säure hat wahrscheinlich die Constitution 

und enthält beide Amidgruppen in der *m*-Stellung zum Schwefelsäurerest. Die Toluidinsulfonsäure $SO^3H : NH^2 : CH^3 = 1 : 3 : 4$ (Tab. 237) hat die Constante 0.0236, das zweite *m*-Amid hat den Werth daher nur auf den fünften Theil herabgedrückt.

Das Bromsubstitutionsproduct der vorstehend beschriebenen Säure, das ich von gleicher Seite erhalten hatte, ergab:

Tab. 243. Bromdiamido-*p*-Sulfotoluolsäure.

$\mu_\infty = 353.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
135.5	50.36	14.26	0.0174
271	68.29	19.36	0.0172
542	92.58	26.21	0.0172
1084	122.1	34.60	0.0169

$K = 0.0172$

Die Constante ist auf den vierfachen Werth gestiegen. Das Brom kann, wenn die Constitution oben richtig bestimmt war, nur eine Orthostelle zum Schwefelsäurerest einnehmen. Bei dem *m*-Amidobenzolsulfosäurerest war für den Einfluss eines Bromatoms an der *o*-Stelle (Tab. 232) der Factor 3.9, in völliger Uebereinstimmung mit dem eben erhaltenen Werth, gefunden worden.

45. Allgemeine Betrachtungen. Man kann, wie ich schon früher ausgeführt habe, die numerisch ausdrückbaren Eigenschaften der chemischen Verbindungen in drei Gruppen theilen: die additiven, die cumulativen und die constitutiven. Erstere sind von der Be-

schaffenheit, dass ihr Werth bei chemischen Verbindungen als die Summe der entsprechenden Werthe der Bestandtheile sich darstellt; sie haben zur Atomtheorie geführt, d. h. zu der Annahme, dass die Bestandtheile in den Verbindungen noch als solche fortexistiren.

Die cumulativen Eigenschaften haben die Eigenthümlichkeit, dass der Zahlenwerth derselben, unabhängig von der Zahl und Beschaffenheit der Bestandtheile, für gewisse Complexe gleich gross ist. Sie haben zur Molekulartheorie geführt, d. h. zu der Annahme, dass die Bestandtheile der chemischen Verbindungen zunächst bestimmte gleichartige Gruppen oder Systeme bilden, welche eine selbständige Existenz führen, und aus denen sich die sichtbaren und wägbaren Stoffe aufbauen.

Endlich giebt es aber eine dritte Gruppe von Eigenschaften, welche weder additiv noch cumulativ sind, da sie auch bei gleich zusammengesetzten Stoffen verschiedene Werthe annehmen können. Sie haben zu der Annahme geführt, dass die Eigenschaften der Stoffe ausser von der Natur und Anzahl der zusammensetzenden Atome noch von einem anderen Umstande beeinflusst werden, als welchen man seit Berzelius' Vorgange die verschiedene Anordnung der Atome innerhalb der Molekel, die Constitution, ansieht.

Von allen bisher bekannten constitutiven Eigenschaften, wie Siedepunkt, Schmelzpunkt, Farbe, Krystallform u. s. w. gestattet keine einen einigermassen sicheren Einblick in die bestimmende Ursache, die chemische Constitution. Man kann, wenn letztere auf rein chemischem Wege mehr oder weniger annähernd ermittelt ist, allerdings empirische Beziehungen aufstellen; dieselben bleiben aber an der Oberfläche und ermangeln daher der Allgemeinheit. Die Ursache davon ist die mangelnde Ausbildung unserer Vorstellungen über die Art und den Betrag des Einflusses, welchen die Anordnung der Elementaratome in der Molekel auf die erwähnten Eigenschaften ausübt.

Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich behaupte, dass die Affinitätsconstanten, welche eine Eigenschaft von eminent constitutiver Beschaffenheit darstellen, allen anderen, die oben genannt wurden, in Bezug auf ihre theoretische Verwerthbarkeit weit überlegen sind. Denn aus ihnen lassen sich bereits jetzt, wo sie zum

ersten Male ermittelt und verglichen worden sind, weitgehende und allgemeine Schlüsse ziehen. Das Ergebniss, dass ein und dasselbe Atom je nach der »Stelle«, welche es in der Molekel einnimmt, ganz verschiedene Wirkungen ausübt, welche um so grösser sind, je unmittelbarer die Beziehung des Atoms zum Säurewasserstoffatom ist, führt zu dem allgemeinen Schluss, dass diese Wirkungen Functionen der räumlichen Entfernung der fraglichen Atome sind. Damit ist aber zum ersten Male ein Mittel gewonnen, räumliche Messungen am molekularen Gebäude vorzunehmen. Ich bin keinen Augenblick im Zweifel, dass es langer und mühsamer Arbeiten bedarf, bevor solche Messungen zu Ergebnissen führen werden, welche ein allseitig zureichendes Bild von der Gestalt der Molekeln geben werden. Aber dass dies Ziel erreichbar ist, scheint mir schon jetzt unzweifelhaft zu sein.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, stellt sich die Affinitätsconstante k der Säuren im Allgemeinen als ein Product dar, dessen Factoren durch die Natur und Stellung der die Säure zusammensetzenden Elementaratome ist. Dies geht daraus hervor, dass bei analogen Aenderungen an analogen Stoffen die Constanten sich in gleichem Verhältniss ändern, d. h. dass infolge derselben die Constanten der Ausgangsstoffe mit einem gleichen Factor multiplicirt werden. Diese Factoren sind aber nie vollkommen gleich, weil eben nie zwei analoge Aenderungen vollkommen gleich sind. Führen wir z. B. Essigsäure in Glycolsäure und Propionsäure in Milchsäure über, so sind die beiden Aenderungen zwar recht ähnlich; im ersten Falle aber kommt das Hydroxyl neben zwei Wasserstoffatome, im zweiten Falle neben ein Wasserstoffatom und ein Methyl zu stehen; es wird in beiden Fällen verschiedenen Einfluss erfahren und demgemäss auch nothwendig verschieden auf das Carboxyl wirken. Das Gleiche gilt in allen entsprechenden Fällen. Der angenäherte Charakter der allgemeinen Beziehung erweist sich sonach als nothwendig; die Abweichungen vom Schema sind durch die Natur der Sache bedingt und bilden ihrerseits ein Hilfsmittel, um ihre Ursache, die erwähnten secundären Einwirkungen, an das Licht zu ziehen. Was man allgemein über constitutive Eigenschaften sagen kann, dass sie niemals vollständig sich durch ein Schema darstellen lassen können, weil das ihrer Natur widerspricht, gilt ganz besonders für die Affinitäts-

constanten. Die ganze Mannigfaltigkeit der Natur macht sich in ihnen geltend und erzeugt im Rahmen der grossen und allgemeinen Gesetzmässigkeiten die feinste Individualisirung.

Die Form der Dissociationsconstanten als Product von Factoren, $k = k_1 . k_2 . k_3 \ldots\ldots$, hat eine tiefere Bedeutung, die man erkennt, wenn man auf die Dissociationsformel selbst zurückgeht. Dieselbe wird aus der mechanischen Wärmetheorie in folgender Gestalt erhalten[1]):

$$l \frac{p}{p_1 p_2} = \frac{\varrho}{R\tau} + C,$$

wo p_1 und p_2 die Partialdrucke der Zersetzungsproducte, p den des unzersetzten Stoffes, ϱ die Dissociationswärme, τ die absolute Temperatur, R die Gasconstante und C ein Werth ist, der nur eine Function der Temperatur sein, also bei constanter Temperatur als eine Constante betrachtet werden kann.

Im vorliegenden Falle ist $p_1 = p_2$, und da p_1 und p proportional $\frac{m}{v}$ und $\frac{1-m}{v}$ zu setzen sind[2]), so folgt $\frac{p}{p_1^2} = \frac{(1-m)v}{m^2}$ und somit

$$l \frac{(1-m)v}{m^2} = \frac{\varrho}{R\tau} + C$$

oder

$$l \frac{m^2}{(1-m)v} = -\frac{\varrho}{R\tau} + C.$$

Nun ist die Affinitätsconstante $k = \frac{m^2}{(1-m)v}$; da andererseits allgemein $k = k_1 . k_2 . k_3 \ldots\ldots$ ist, so folgt

$$l k_1 + l k_2 + l k_3 + \ldots\ldots = -\frac{\varrho}{R\tau} + C.$$

Die Constante C hängt nur von den gewählten Einheiten und Ausgangspunkten der Zählung ab; erscheint daher in der Gleichung links eine Summe von Gliedern $l k$, so muss jedem derselben auf der rechten Seite ein Summand von der Form $-\frac{\varrho_n}{R\tau}$ entsprechen, so dass $\frac{\varrho}{R\tau}$ gleichfalls sich in eine Summe entsprechender Glieder

1) Ostwald, Allgemeine Chemie 2, 723.
2) Ztschr. für physikal. Chemie 2, 276. 1888.

$-\frac{1}{R\tau}(\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 + \ldots)$ auflöst, von denen je ein R_n und ϱ_n einander correspondiren.

Das heisst: Der natürliche Logarithmus der Dissociations- oder Affinitätsconstante ist (bis auf eine Constante) proportional der Dissociationswärme der Säure beim Zerfall in ihre Jonen. Da derselbe sich erfahrungsgemäss aus einer Reihe von Summanden zusammensetzt, welche von der Natur und Lage der constituirenden Atome abhängen, so ist auch die elektrolytische Dissociationswärme die Summe einer entsprechenden Anzahl von Gliedern, deren jedes von der Natur und Lage jedes einzelnen Atoms bestimmt wird.

Nun sind in diesem Falle die Dissociationswärmen das exacte Maass der Arbeitsgrössen, welche bei der Abtrennung des Säurewasserstoffatoms vom negativen Jon geleistet werden, da äussere Arbeit nicht in Frage kommt und der Zustand der betheiligten Stoffe dem der idealen Gase sehr nahe ist. Somit misst die Dissociationswärme das Potential oder die Kräftefunction des Atomcomplexes an der entsprechenden Stelle und wir sehen, dass diese Kräftefunction die Summe derjenigen Werthe ist, welche die einzelnen Atome je nach ihrer Natur und Lage zum Gesammtwerth beitragen. Und zwar bedingen solche Elemente, welche wie Chlor, Schwefel u. s. w. die Constante k erhöhen, eine Verminderung der Dissociationswärme, da lk und ϱ verschiedene Zeichen haben. Amid dagegen, welches die Constante vermindert, erhöht die Dissociationswärme, d. h. vergrössert die zur Abtrennung des Säurewasserstoffs erforderliche Arbeit.

Durch diese Betrachtungen sehen wir die eminent constitutive Eigenschaft der Affinitätsgrössen wiederum auf die additive Form zurückgeführt. Es geschah dies dadurch, dass der Einfluss der Constitution oder der räumlichen Lage in die Summanden selbst aufgenommen wurde. Eine derartige Entwicklung steht der Theorie sämmtlicher constitutiver Eigenschaften bevor; wie denn dem menschlichen Geiste keine andere Form, unter welcher die gemeinschaftliche Wirkung verschiedener Elemente stattfinden kann, vorstellbar ist, als die der Summe.