diesen entgegengesetzten Einwirkungen auch entgegengesetzte Veränderungen des Anilinmoleküles ein, die sich nur langsam wieder ausgleichen, und die nicht ohne Einfluss auf die Grösse der Basicität bleiben können. In welcher Weise sich diese Veränderungen etwa auffassen lassen, wurde schon früher erörtert⁵⁾, und die heute mitgetheilten Resultate scheinen diese Annahme zu stützen.

Den geschilderten Erscheinungen kommt zum Theil eine allgemeinere Bedeutung zu, da das Anilin nicht die einzige Base ist, welche sie zeigt.

Ueber die Affinitätsgrößen der Säuren;

von *Eugen Lellmann* und *Albert Liebmann*.

[Fünfte Abhandlung.]

(Mittheilung aus dem physik.-chemischen Institut der Universität Giessen.)

Die Untersuchungen, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit J. Schliemann über die Affinitätsgrößen der Säuren ausgeführt hat¹⁾, haben ergeben, dass man bei diesen Versuchen in erster Linie nach einem geeigneten Lösungsmittel zu suchen hat, d. h. nach einem solchen, welches durch seine *Menge* keinen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der gelösten Substanzen ausübt und sich indifferent erweist. Ein derartig indifferentes Lösungsmittel war für die seither untersuchten Säuren und Concentrationsgrade ein ungefähr 50procentiger Alkohol. Bei den Versuchen in dieser Flüssigkeit zeigte sich das Guldberg-Waage'sche Gesetz innerhalb weiter Grenzen der Concentrationen gültig, während bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel bei den verschiedenen

⁵⁾ Lellmann und Görtz, diese Annalen **274**, 123 ff.

¹⁾ Lellmann, diese Annalen **270**, 204; Lellmann und Schliemann, diese Annalen **270**, 208; **274**, 141, 156.

Säuren sich grössere oder geringere Abweichungen von diesem Fundamentalgesetz mit wechselnder Verdünnung ergaben. Der Versuch, diese Erscheinungen durch die Hypothese der elektrolitischen Dissociation zu erklären, missglückte, da sich ein ausgesprochener Gegensatz zwischen beiden Vorgängen ergab.

Das Wasser ist nun nicht das einzige Lösungsmittel dieser Art, denn in ähnlicher Weise verhält sich 96procentiger Alkohol, also ein Gemisch, welches reinem Alkohol sehr nahe steht. Vorläufig haben wir zwei orientirende Versuche in dieser Flüssigkeit angestellt.

Da Baryumsalze in 96procentigem Alkohol nicht genügend löslich sind, so mussten dieselben wie früher²⁾ in die Kaliumsalze übergeführt werden.

α-Oxyisobuttersäure (96 procentiger Alkohol).

Angewandt	Gleichgewichtszustand				%
Oxyisobutters. Kalium	Oxyanthrachinon-K.	Oxyisobutters. K.	Oxyanthrachinon	Oxyisobuttersäure	
3,635	0,0451	3,590	0,9549	0,0451	40,99
7,27	0,0578	7,213	0,9422	0,0578	45,12
14,54	0,0740	14,47	0,9260	0,0740	49,48
29,08	0,0912	28,99	0,9088	0,0912	55,29

Benzoësäure (96 procentiger Alkohol).

Angewandt	Gleichgewichtszustand				%
Benzoës. Kalium	Oxyanthrachinon-K.	Benzoës. Kalium	Oxyanthrachinon	Benzoësäure	
3,000	0,1232	2,877	0,8768	0,1232	12,89
6,000	0,1594	5,841	0,8406	0,1594	13,90
12,000	0,2078	11,79	0,7922	0,2078	14,71
24,000	0,2555	23,74	0,7445	0,2555	16,45

Wie man sieht, bleiben die Affinitätsgrößen bei wechselnder Verdünnung nicht constant, sondern nehmen mit der wachsenden Menge des Lösungsmittels stark ab. Gleichzeitig

²⁾ Diese Annalen **270**, 210.

scheinen sich auch die *relativen* Affinitätswerthe der beiden Säuren bei zunehmender Verdünnung zu ändern, denn in concentrirteren Lösungen ist die Oxyisobuttersäure der Benzoësäure in höherem Maasse überlegen als in verdünnten. Diese Verschiebung des Stärkeverhältnisses beträgt in dem untersuchten Gebiet 5,7 pC., wie sich ergibt, wenn man einmal die beiden verdünntesten und dann die beiden concentrirtesten Lösungen der Tabellen mit einander vergleicht.

Wir finden demnach in 96procentigem Alkohol die umgekehrten Erscheinungen wie im Wasser: in ersterem nehmen die Affinitätsgrössen mit steigender Verdünnung ab und zwar, wie es scheint, unter gleichzeitiger Annäherung dieser Grössen an einander, während im Wasser die Affinitätswerthe mit der Verdünnung wachsen und sich hierbei von einander entfernen. Nach der Dissociationshypothese sollte bekanntlich gleichzeitiges Anwachsen und Näherrücken der Affinitäten stattfinden. Wir bezweifeln nicht, dass diese in 96procentigem Alkohol beobachteten Erscheinungen beim Arbeiten in absolutem noch deutlicher hervortreten werden.

Giebt man in ein Litergefäss 500 ccm Aceton und füllt bis zur Marke mit Wasser auf, so erhält man ein Lösungsmittel, dessen *Menge* auf die Affinitätsgrössen nach den bisherigen Beobachtungen ohne Einfluss ist, denn wir fanden in allen untersuchten Concentrationen übereinstimmende Werthe für die Affinitätsconstante.

Als Aceton diente uns ein von Kahlbaum bezogenes Präparat vom angegebenen Siedepunkte 56—58°; wir liessen das Keton, welches schwach sauer reagirte, über gebranntem Kalk stehen und destillirten es hierauf ab; das Destillat war völlig neutral. Im Uebrigen war das Verfahren ganz dasselbe, wie wir es bei 50procentigem Alkohol in Anwendung brachten.

Nachdem wir zuvor das Absorptionsverhältniss für Oxy-anthrachinonsalz in Wasser-Aceton bestimmt hatten, fanden wir folgende Werthe:

Benzoësäure (50 procentiges Aceton).

Angewandt	Gleichgewichtszustand				%
Benzoës. ba	Oxyanthra- chinon - ba	Benzoës. ba	Oxyanthra- chinon	Benzoë- säure	
4,200	0,0854	4,115	0,9146	0,0854	22,73
8,400	0,1221	8,278	0,8779	0,1221	22,09
16,80	0,1660	16,63	0,8339	0,1660	22,44
33,60	0,2243	33,23	0,7758	0,2243	22,69
				Mittel =	22,49

Zimmtsäure (50 procentiges Aceton).

Angewandt	Gleichgewichtszustand				%
Zimmts. ba	Oxyanthra- chinon - ba	Zimmts. ba	Oxyanthra- chinon	Zimmt- säure	
2,001	0,07453	1,926	0,9255	0,07453	18,12
4,002	0,1028	3,899	0,8972	0,1028	18,19
8,004	0,1433	7,861	0,8567	0,1433	18,11
16,01	0,1960	15,81	0,8040	0,1960	18,18
				Mittel =	18,15

Phenyllessigsäure (50 procentiges Aceton).

Angewandt	Gleichgewichtszustand				%
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon - ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
5,334	0,0854	5,249	0,9146	0,0854	25,66
10,67	0,1203	10,55	0,8797	0,1203	25,31
21,34	0,1653	21,17	0,8347	0,1653	25,43
42,67	0,2233	42,45	0,7767	0,2233	25,72
				Mittel =	25,53

Hier finden wir das Massenwirkungsgesetz scharf bestätigt, und daraus ergibt sich, dass das Gemisch von Wasser und Aceton zur Bestimmung von Affinitätsgrößen tauglich ist.

Vergleicht man die hier ermittelten Affinitätsconstanten mit den in Wasser-Alkohol beobachteten, so findet man die ersteren sämtlich etwas höher, und zwar bei der Benzoësäure

um 8,6, bei der Zimmtsäure um 2,3 pC.³⁾). Dieser letztere Unterschied kann nach den seitherigen Erfahrungen durch Versuchsfehler bedingt sein, bei der Benzoësäure ist die Differenz aber hierfür zu gross. Es wird nun wichtig sein, diesen Einfluss der Lösungsmittel auf die relativen Affinitätsgrößen, der sich übrigens auch schon beim Vergleich von Wasser mit 50procentigem Alkohol in starkem Maasse zeigte, in weiterem Umfange zu studiren.

Zur Affinitätsbestimmung waren seither organische Säuren benutzt, deren stärkste, die Ameisensäure, 62mal stärker als Oxyanthrachinonsäure war. Wie man aus den früher mitgetheilten Tabellen erkennt, muss von den Salzen der stärkeren Säuren mehr in Reaction gebracht werden, um eine mit genügender Sicherheit bestimmbare Menge Oxyanthrachinonsalz zu bilden, als bei den schwächeren Säuren. Da nun aber durch Auflösung grösserer Salzmengen das Lösungsmittel zweifellos eine nicht unerhebliche Veränderung erfährt, und da nachgewiesen wurde, dass die Natur des Lösungsmittels auf die Affinitätsgrößen von Einfluss ist, so war es wahrscheinlich, dass bei höheren Concentrationsgraden die fortschreitende Veränderung der Menge des gelösten Salzes eine scheinbare Ungültigkeit des Gesetzes vom chemischen Gleichgewicht, also eine Veränderung der Affinitätsgrößen hervorrufen werde. Diese Vermuthung fanden wir bei der Untersuchung der Sulfanilsäure und Salicylsäure bestätigt.

³⁾ Bei der Phenyllessigsäure erscheint ein solcher Vergleich nicht durchführbar, da sie bekanntlich die interessante Erscheinung des Affinitätswechsels zeigt; doch sei darauf hingewiesen, dass der in Wasser-Aceton gefundene Werth auch in diesem Falle höher als die bisher in Wasser-Alkohol beobachteten Affinitätsgrößen ist.

Sulfanilsäure.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				%
Sulfanils. ba	Oxyanthra- chinon - ba	Sulfanils. ba	Oxyanthra- chinon	Sulfanil- säure	
16,04	0,02588	16,02	0,9741	0,02588	152,6
32,09	0,03704	32,05	0,9630	0,03704	150,0
64,17	0,05323	64,12	0,9468	0,05323	146,4
128,3	0,07604	128,3	0,9240	0,07604	143,1

Salicylsäure.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				%
Salicyls. ba	Oxyanthra- chinon - ba	Salicyls. ba	Oxyanthra- chinon	Salicyl- säure	
62,52	0,05020	62,47	0,9498	0,05020	153,4
125,04	0,07109	124,97	0,9289	0,07109	151,0
250,08	0,09435	249,99	0,9057	0,09435	159,4
500,16	0,1302	500,03	0,8698	0,1302	160,2

Die Concentrationsgrade sind hier schon recht erhebliche, nämlich bei der Salicylsäure bis zu $\frac{1}{2}$ normal, entsprechend einer 20procentigen Lösung. Bei derartigen Concentrationen verlieren die Gesetze der Lösungen häufig ihre Gültigkeit. Es erscheint noch bemerkenswerth, dass bei der Sulfanilsäure die Affinitätswerthe mit zunehmender Concentration fallen, während sie bei der Salicylsäure, im Ganzen genommen, steigen.

Säuren von dieser Stärke lassen sich also mit Hülfe des Oxyanthrachinons nicht mehr mit Sicherheit untersuchen; dazu wird man einen Indicator von stärker sauren Eigenschaften wählen müssen, der schon mit kleinen Mengen Salz einen genügend grossen Farbumschlag giebt. Nach einigen vorläufigen Versuchen zu urtheilen, scheint das nach der Angabe von H. Schulz⁴⁾ dargestellte Oxythymochinon eine hierzu geeignete Substanz zu sein.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 900.

Im Anschluss an die mitgetheilten Versuche haben wir eine der interessantesten Erscheinungen, die im Verlaufe der Affinitätsbestimmungen zu Tage getreten waren, nämlich das bei gewissen Säuren beobachtete Oscilliren der Affinitätsgrösse etwas eingehender untersucht. Lellmann und Schliemann haben bereits mit der hierzu besonders geeigneten Phenylessigsäure eine grössere Zahl von Versuchen angestellt. Obwohl in die Richtigkeit dieser Beobachtungen ein Zweifel nicht gesetzt werden konnte, schien es doch nicht uninteressant, die Versuche unter gänzlich neuen Umständen zu wiederholen, und so haben wir nicht allein die Präparate, das Spectrophotometer, die Gefässe, die Absorptionszellen, sondern auch den Beobachter und den Ort gewechselt.

Diese Untersuchungen haben nicht nur den früher beobachteten Affinitätswechsel auf das Deutlichste wieder erkennen lassen, sondern auch dargethan, dass die Schwankungen in noch weiteren Grenzen stattfinden können, als dieses bisher beobachtet worden war.

Von einem frisch dargestellten schön krystallisirten Präparat phenylessigsäuren Baryts bereiteten wir wie früher vier Lösungen:

Phenylessigsäure Ia.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				%
	Oxyanthra- chinon-ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,776	0,0835	4,693	0,9165	0,0835	24,82
9,552	0,1175	9,435	0,8825	0,1175	24,55
19,10	0,1623	18,94	0,8378	0,1623	24,55
38,21	0,2186	37,99	0,7814	0,2186	24,92
				Mittel =	24,71

Nach achttägigem Stehen ergaben dieselben Lösungen folgendes Resultat:

Phenylelessigsäure Ib.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				z
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon-ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,776	0,0822	4,694	0,9178	0,0822	25,25
9,552	0,1175	9,434	0,8825	0,1175	24,55
19,10	0,1615	18,94	0,8385	0,1615	24,67
38,21	0,2195	37,99	0,7805	0,2195	24,78
				Mittel =	24,81

Von demselben Präparat phenylelessigsäuren Baryts haben wir eine zweite Serie von Lösungen angefertigt:

Phenylelessigsäure II.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				z
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon-ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,764	0,1056	4,659	0,8944	0,1056	19,32
9,528	0,1463	9,382	0,8537	0,1463	19,34
19,06	0,1995	18,86	0,8005	0,1995	19,47
38,11	0,2693	37,84	0,7307	0,2693	19,52
				Mittel =	19,41

Diese Werthe weichen von den obigen sehr erheblich ab.

Lellmann und Schliemann hatten mit krystallisirtem phenylelessigsäurem Baryum den Werth 19,68 gefunden, der bei zweimal wiederholter Beobachtung derselbe blieb. Da eine Probe des zu diesen Versuchen benutzten Salzes noch vorhanden war, haben wir eine Serie von Lösungen damit angefertigt:

Phenylelessigsäure IIIa.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				z
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon-ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,908	0,0995	4,409	0,9005	0,0995	20,88
9,816	0,1398	9,676	0,8602	0,1398	20,64
19,63	0,1902	19,44	0,8098	0,1902	20,87
39,26	0,2612	39,00	0,7388	0,2612	20,55
				Mittel =	20,73

Bei einer Wiederholung der Beobachtung nach 14 Tagen zeigten die Lösungen keine Uebereinstimmung unter einander mehr:

Phenyllessigsäure IIIb.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				z
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon-ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,908	0,1131	4,795	0,8869	0,1131	18,23
9,816	0,1469	9,669	0,8531	0,1469	19,54
19,63	0,1902	19,44	0,8098	0,1902	20,87
39,26	0,2512	39,01	0,7488	0,2512	21,52

Diese Werthe waren auch acht Tage später noch genau dieselben; weitere Beobachtungen haben wir mit diesen Lösungen nicht angestellt.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine bekannte Quantität Phenyllessigsäure im Platingefäß mit Baryumcarbonat mehrere Tage im Wasserbade neutralisirt und die gewonnene Lösung des Baryumsalzes in Reaction gebracht:

Phenyllessigsäure IVa.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				z
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon-ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,800	0,1083	4,692	0,8917	0,1083	18,89
9,600	0,1496	9,450	0,8504	0,1496	18,94
19,20	0,2057	18,99	0,7943	0,2057	18,88
38,40	0,2790	38,12	0,7210	0,2790	18,79
				Mittel =	18,88

Bei einer Wiederholung der Beobachtung sieben Tage später fand man, dass die verdünnteste Lösung sich stark verändert hatte, während die übrigen auf dem alten Stande geblieben waren:

Phenylelessigsäure IVb.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				%
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon - ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,800	0,1828	4,617	0,8172	0,1828	10,62
9,600	0,1496	9,450	0,8504	0,1496	18,94
19,20	0,2057	18,99	0,7943	0,2057	18,88
38,40	0,2802	38,12	0,7198	0,2802	18,69
Mittel aus drei Werthen =					18,81

Als nach ungefähr zweimonatlichem Stehen wieder eine Untersuchung vorgenommen wurde, fand man beinahe dasselbe Resultat, wie es Tabelle IVa zeigt:

Phenylelessigsäure IVc.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				%
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon - ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,800	0,1072	4,693	0,8928	0,1072	19,09
9,600	0,1490	9,451	0,8510	0,1490	19,03
19,20	0,2093	18,99	0,7907	0,2093	18,51
38,40	0,2865	38,11	0,7135	0,2865	18,20
Mittel =					18,71

Die zu diesen Versuchen benutzte wässrige Lösung von phenylelessigsaurem Baryum hatte ungefähr drei Monate im gut verschlossenen Glaskolben gestanden, als wir eine neue Serie von Mischungen mit ihr anfertigten; die Quantität reichte nur noch für drei Verdünnungen aus:

Phenylelessigsäure Va.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				%
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon - ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,800	0,1069	4,693	0,8931	0,1069	19,15
9,600	0,1480	9,452	0,8520	0,1480	19,16
38,40	0,2305	38,17	0,7695	0,2305	23,51

Die hier fehlende Uebereinstimmung der Affinitätsgrößen war sechs Tage später vorhanden:

Phenylessigsäure Vb.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				z
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon-ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,800	0,1095	4,691	0,8905	0,1095	18,66
9,600	0,1507	9,449	0,8493	0,1507	18,79
38,40	0,2807	38,12	0,7193	0,2807	18,65
				Mittel =	18,70

Bei der folgenden Serie zeigte sich die Erscheinung des Schwankens der Affinitätswerthe in noch höherem Maasse; auch ergab sich eine so niedrige Zahl, wie sie an einer ganzen Serie bisher noch nicht gefunden worden war. Die Lösung des phenylessigsäuren Baryums war wie oben, d. h. ohne Isolirung des festen Salzes hergestellt worden.

Phenylessigsäure VIa.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				z
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon-ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,950	0,1268	4,823	0,8732	0,1268	16,19
9,900	0,1729	9,727	0,8271	0,1729	16,40
19,80	0,2345	19,57	0,7655	0,2345	16,50
39,60	0,3214	39,28	0,6786	0,3214	16,07
				Mittel =	16,29

Nach zwei Tagen waren die α -Werthe bis auf einen unveränderten in die Höhe gegangen:

Phenyllessigsäure VIb.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				z
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon-ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,950	0,1280	4,822	0,8721	0,1280	16,02
9,900	0,1474	9,753	0,8526	0,1474	19,56
19,80	0,1989	19,60	0,8011	0,1989	19,92
39,60	0,2710	39,33	0,7291	0,2710	19,76
Mittel aus drei Werthen =					19,75

Als nach fünf Tagen die Beobachtungen wiederholt wurden, zeigte sich die ganze Serie wieder auf dem ursprünglichen Stande:

Phenyllessigsäure VIc.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				z
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon-ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Oxyanthra- essigsäure	
4,950	0,1280	4,822	0,8721	0,1280	16,02
9,900	0,1737	9,726	0,8263	0,1737	16,32
19,80	0,2345	19,57	0,7655	0,2345	16,50
39,60	0,3057	39,29	0,6943	0,3057	17,08
Mittel =					16,48

Am Tage darauf war eine Veränderung nicht eingetreten, wohl aber fanden wir nach elf Tagen eine solche, denn nun ergab sich ein allgemeines Steigen der Affinitätswerthe:

Phenyllessigsäure VI d.

Angewandt	Gleichgewichtszustand				z
Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon-ba	Phenyl- essigs. ba	Oxyanthra- chinon	Phenyl- essigsäure	
4,950	0,1043	4,846	0,8957	0,1043	19,97
9,900	0,1474	9,753	0,8526	0,1474	19,56
19,80	0,1980	19,60	0,8020	0,1980	20,03
39,60	0,2709	39,33	0,7291	0,2709	19,76
Mittel =					19,83

Die drei concentrirteren Lösungen der Serie hatten also nicht weniger als dreimal ihren Zustand geändert, während die verdünnteste erst beim zweiten Male von dem noch räthselhaften Einflusse getroffen wurde, der die Affinitätsgrösse zu erhöhen strebt.

Welche Ursachen diesen so merkwürdigen Wechsel der Affinitätsgrößen etwa bewirken können, darüber ergeben sich vielleicht aus der vorstehenden Abhandlung einige Anhaltspunkte; ob allerdings die beim Anilin gemachten Erfahrungen auf die Phenylelessigsäure übertragen werden dürfen, kann nur der Versuch entscheiden.

Einen Umstand wollen wir noch erwähnen, der vielleicht nur ein zufälliger war, der aber doch bei späteren Untersuchungen berücksichtigt werden müsste. Wir fanden nämlich, dass die zuletzt beschriebenen besonders starken Schwankungen der Affinitätswerthe eintraten, als nach dem heissen und gewitterfreien Vorsommer dieses Jahres sich gegen Ende Juni und Anfang Juli in Giessen wiederholt Gewitter einstellten. Die Versuche von Lellmann und Schliemann über die Phenylelessigsäure waren im Sommer 1892 zu Tübingen, wo Gewitter häufig sind, ausgeführt worden. Es ist also möglich, dass Vorgänge in der Atmosphäre auf die übrigens in gut verschlossenen Gefässen befindlichen Lösungen einen Einfluss ausgeübt haben.

Wir wollen noch bemerken, dass die Lösungen einer Serie immer, so weit man es in der Gewalt hat, unter denselben äusseren Bedingungen aufbewahrt wurden, d. h. sie standen dicht neben einander und waren somit wohl gleichen Temperatur- und Lichtwirkungen ausgesetzt. Und doch müssen, wie die obigen Tabellen zeigen, gewisse *verschiedene* Einflüsse von aussen thätig gewesen sein, da doch nicht wohl angenommen werden kann, dass in einer Lösung ein einmal vorhandener Gleichgewichtszustand sich von selbst ändert.

Hier bot sich nun eine erwünschte Gelegenheit, die chemischen Forderungen der Dissociationshypothese einer erneuten Prüfung zu unterwerfen. Die Annahme, dass die chemische Wirkung der Dissociation proportional sei, ist zwar schon von Lellmann und Schliemann⁵⁾ auf Grund von Versuchen bestritten worden, jedoch musste die Möglichkeit, diese interessante Frage noch auf einem anderen Wege zu untersuchen, sehr willkommen sein.

Der jetzt unzweifelhaft nachgewiesene sehr beträchtliche Wechsel im Reactionsvermögen der Phenylessigsäure musste,

⁵⁾ Bei dieser Gelegenheit sollen hier nachträglich einige Beobachtungen von Lellmann und Schliemann Platz finden, deren Publicirung früher unterlassen wurde, da sie nichts principiell Neues brachten; vielleicht ist eine unter etwas geänderten Bedingungen gefundene Bestätigung des schon Mitgetheilten (diese Annalen **274**, 160 bis 161) aber doch willkommen. Es wurden nämlich einige von den dort untersuchten Säuren mit einer noch geringeren Menge Helianthin zusammengebracht, und zwar so, dass auf 40 mg-Aequivalente der Säuren im Liter nur 0,06 mg-Aequivalente Helianthin kamen, also bei der Verdünnung auf das vierfache Volumen auf 10 mg-Aequivalente der Säure 0,015 Helianthin. Weitere Verdünnungen konnten wegen zu geringer Färbung mit den vorhandenen Absorptionszellen nicht mehr mit Sicherheit untersucht werden. Die nachstehenden Tabellen haben dieselbe Bedeutung wie die früher mitgetheilten; die bald nach dem Mischen der Flüssigkeiten beobachteten Winkel zeigten sich mehrere Tage später unverändert.

	Essig- säure	D	α -Oxyiso- buttersäure	D	Chloressig- säure
40 mg-Aeq.	69° 36'	3° 6'	72° 42'	2° 12'	74° 54'
10 mg-Aeq.	64° —	6° 18'	70° 18'	4° —	74° 18'

	Essig- säure	Q	α -Oxyiso- buttersäure	Q	Chloressig- säure
40 mg-Aeq.	0,9154	1,15	1,053	1,11	1,168
10 mg-Aeq.	0,7163	1,32	0,9445	1,20	1,135

wenn zwischen Dissociation und chemischer Reactionsfähigkeit, d. h. Affinitätsgrösse, irgend ein Abhängigkeitsverhältniss besteht (wie es doch die Dissociationshypothese annimmt), sich im elektrolitischen Leitungsvermögen widerspiegeln.

Wir haben daher sowohl die Phenyllessigsäure wie den phenyllessigsäuren Baryt in dem immer benutzten Alkoholgemisch auf ihr Leitungsvermögen untersucht und geben in der nachstehenden Tabelle unsere sämtlichen Beobachtungen, die sich auf einen Zeitraum von 19 Tagen vertheilen, wieder. Die Zahlen sind willkürliche Einheiten:

<i>Phenyllessigsäures ba</i> <i>v = 24,24 Liter</i>		<i>Phenyllessigsäure</i> <i>v = 23,74 Liter</i>	
30. Juni 1893	0,15787	5. Juli 1893	0,009612
1. Juli 1893	0,15888	6. „ „	0,009685
3. „ „	0,15697	8. „ „	0,009685
6. „ „	0,15822	10. „ „	0,009705
8. „ „	0,15695	12. „ „	0,009612
10. „ „	0,15820	13. „ „	0,009707
12. „ „	0,15597	18. „ „	0,009612
13. „ „	0,15653		
18. „ „	0,15688		

Die Abweichungen vom Mittel (in maximo 0,9 pC.) gehen nicht über die zulässigen Fehlergrenzen hinaus und reichen bei Weitem nicht aus, um den bis zu 50 pC. betragenden Wechsel in der Reactionsfähigkeit zu erklären; ausserdem zeigten andere Säuren sowie ihre Salze ebenso grosse Abweichungen des Leitungsvermögens vom Mittelwerthe, ergaben dabei aber eine völlig constante Affinitätsgrösse. Auch die stete Uebereinstimmung der von Ostwald und seinen Schülern ausgeführten zahlreichen Doppelbestimmungen spricht gegen das Vorkommen derartiger Schwankungen im Leitungsvermögen der Säuren überhaupt.

Bemerkt sei noch, das wir zu diesen Versuchen Präparate und Gefässe verwendet haben, die den Affinitätswechsel besonders stark bei den optischen Untersuchungen erscheinen

liessen, und dass die elektrolytischen Messungen in demselben Raume, wie die chemischen, und zu einer Zeit ausgeführt wurden, als sich das Oscilliren der Affinitätsgrössen besonders auffällig bemerkbar machte.

Diese Versuche zeigen von Neuem, dass *Proportionalität zwischen Dissociation* resp. Leitungsvermögen *und chemischer Reactionsfähigkeit nicht besteht*; ja noch mehr: *es findet bei unseren Versuchen nicht einmal ein Parallelismus zwischen beiden statt*, sodass das elektrolytische Leitungsvermögen hier vollständig ungeeignet ist, uns einen auch nur annähernden Begriff von den chemischen Eigenschaften zu geben.

Die chemischen Eigenschaften und Erscheinungen erweisen sich hier viel feiner als die physikalischen: da wo die ersteren Beweglichkeit zeigen, bleiben die letzteren unempfindlich.

Das Umgekehrte ist unter anderen Bedingungen ebenfalls beobachtet worden. Nach den Untersuchungen von Spohr⁶⁾ und besonders Trevor⁷⁾ über die Inversion des Rohrzuckers sind die relativen Affinitätsgrössen der Säuren von der Temperatur (in grossen Intervallen) unabhängig, während die Dissociationswerthe bei gleichen Temperaturänderungen je nach der Natur der betreffenden Säure entweder fallen oder steigen⁸⁾. In diesem Falle bleiben also die chemischen Eigenschaften constant, während die physikalischen sich ändern.

Im Anschluss an diese Experimentaluntersuchungen möchte ich mich mit einigen Aeusserungen der Kritik über die früheren Abhandlungen von Schliemann und mir beschäftigen.

Herr Nernst⁹⁾ schreibt in einer Arbeit über die Amyl-ester der Säuren:

⁶⁾ Journ. f. pract. Chem. (2) **32**, 51.

⁷⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 321.

⁸⁾ Herr Arrhenius betont, dass die Dissociationsconstanten „mit der Temperatur recht stark wechseln“ (Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 672).

⁹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 387.

„Wenn Herr Lellmann (Diese Annalen **270**, 206. 1892) behauptet, „es seien noch keine Reactionen gefunden, die im Verhältniss der Dissociationsconstanten von äquivalenten Mengen Säure ausgeübt werden“ und „dieselben besäßen keine allgemeine Bedeutung“, so genügt anstatt einer Widerlegung der Hinweis auf längst bekannte Thatsachen; nach der Berichtigung seiner Rechnungen durch Arrhenius (Diese Zeitschrift **10**, 671) wird der Autor hoffentlich nicht zögern seine Irrthümer einzugestehen und u. a. auch die obigen Behauptungen zurückzunehmen.“

Da wiederholt von mir betont wurde¹⁰⁾, dass sich keine Reactionen gefunden hätten, die von äquivalenten Mengen der Säuren im directen Verhältniss ihrer Dissociationsconstanten ausgeübt werden, so wandte ich mich brieflich an Herrn Nernst mit dem Ersuchen, solche Reactionen, die meine Behauptungen zu widerlegen geeignet wären, namhaft zu machen. Herr Nernst hatte die Freundlichkeit zu antworten, theilte indessen keine chemische Reaction, die im Verhältniss der Dissociationsconstanten verläuft, mit, sodass ich wohl annehmen darf, dass auch ihm derartige Vorgänge nicht bekannt sind¹¹⁾.

Dass ich auch sonst keine Veranlassung habe, etwas von dem früher Behaupteten zurückzunehmen, ergibt sich aus meinen inzwischen erschienenen neueren Untersuchungen, zumal den heute mitgetheilten, sowie aus meiner Besprechung¹²⁾ des Arrhenius'schen Referates.

¹⁰⁾ Diese Annalen **270**, 206; **274**, 167.

¹¹⁾ Es ist zu befürchten, dass die Dissociationsconstanten irrthümlicher Weise mehrfach als directes Maass chemischer Vorgänge angesehen werden. So findet sich in dem Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson die Angabe (die übrigens brieflich von den Herren Verfassern als irrthümlich anerkannt wurde), dass die Inversion des Rohrzuckers und die Verseifung des Methylacetats von den Säuren im Verhältniss ihrer Dissociationsconstanten ausgeübt würden (S. 640).

¹²⁾ Diese Annalen **274**, 165.

An anderer Stelle schreibt Herr Nernst Folgendes¹³⁾:

„Bei Concurrenz zweier schwachen Säuren und bei Verdünnungen, bei denen man die Salze der Säuren als vollständig dissociirt ansehen kann, verläuft die Reaction nach dem Schema

oder einfach

Dann verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$\frac{\text{Säure I} \propto \text{Säureion II}}{\text{Säure II} \propto \text{Säureion I}} = \text{const.}$$

Diese Gleichung fanden Lellmann und Schliemann bestätigt . . .“

Gegen letztere Behauptung muss ich mich wenden.

Aus unseren Versuchen über das Leitungsvermögen in 50procentigem Alkohol hatten wir entnommen, dass die Dissociation in diesem Lösungsmittel geringer als in Wasser ist. Die Erfahrung, dass Alkohol den Dissociationsgrad der Salze und Säuren verringert, wurde auch von anderen Forschern¹⁴⁾ gemacht, und namentlich Wakeman¹⁵⁾ hat diese Erscheinung in verschiedenen Alkohol-Wassergemischen sowohl an Salzen wie an Säuren in Ostwald's Laboratorium eingehender studirt. Da nun Schliemann und ich die Versuche über die Concurrenz zweier Säuren in 50procentigem Alkohol ausgeführt haben, wo eine vollständige Dissociation der Salze nicht stattfindet, und da von Herrn Nernst als Vorbedingung für seine oben entwickelte Gleichung vollständige Dissociation angenommen wird, so ist es zuviel behauptet, wenn er meint, wir hätten seine Gleichung bestätigt gefunden.

Was wir gefunden haben, ist vielmehr, dass trotz nur

¹³⁾ Theoret. Chem. S. 413.

¹⁴⁾ Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 437; Raoult, Ann. de chim. et. phys. (6) **20**, 346; vergl. Nernst, Göttinger Nachrichten 1893, 491.

¹⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 55.

theilweiser Dissociation sich das Massenwirkungsgesetz bestätigt findet, und es ist wahrscheinlich, dass auch bei *wechselnder* Dissociation die Forderungen dieses Gesetzes zutreffen können.

Man kann mit Ostwald annehmen, dass bei den Salzen ungefähr bis zur Verdünnung von 2000 Litern der Dissociationsgrad (zuletzt immer langsamer) wächst und dann sehr annähernd constant bleibt. Dieser für Wasser nach verschiedenen Methoden nachgewiesene Umstand ist kürzlich von Völlmer¹⁶⁾ auch für Alkohol, zumal bei den untersuchten organischen Salzen bestätigt worden¹⁷⁾, und da nun Wakeman gezeigt hat, dass beim allmählichen Uebergang von Wasser zu 50procentigem Alkohol durch verschiedene Mischungsverhältnisse unregelmässige Sprünge im Leitungsvermögen nicht vorkommen, so ist es wahrscheinlich, dass auch 50procentiger Alkohol ganz analoge Dissociationsverhältnisse der darin gelösten Salze hervorrufen wird, wie Wasser und Alkohol für sich allein, insofern als bis zu einer Verdünnung von ungefähr 2000 Litern der Dissociationsgrad des Salzes sich ändern wird. Wakemann hält sogar schon bei einer Verdünnung von 1024 Litern das Maximum des molekularen Leitungsvermögens der Salze in 50procentigem Alkohol und damit die Grenze der Zunahme der Dissociation im Wesentlichen für erreicht.

Nun bewegen sich bei den mitgetheilten Versuchen über Benzoësäure¹⁸⁾ die Verdünnungen des benzoësauren Salzes von 16—2000 Litern (die Verdünnungen des Oxyanthrachinonsalzes liegen ungefähr zwischen 3000 und 30000 Litern); es ergibt sich also, dass bei wechselnden Dissociationsgraden eine constante Wirkung erzielt werden kann, vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel die geeignete indifferente Beschaffenheit besitzt.

Wenn man nun hiergegen geltend machen will, dass die Aenderung im Dissociationsgrade der Salze in den oben an-

¹⁶⁾ Inaug.-Dissert. Halle a. S. 1892.

¹⁷⁾ Hiermit soll indessen nicht gesagt sein, dass in Alkohol die Dissociation bis zu demselben Procentsatze wie in Wasser eintrete.

¹⁸⁾ Diese Annalen **270**, 216.

gegebenen Grenzen zu gering sei, um sich bei den chemischen Versuchen zu zeigen, so wollen wir uns andererseits das Resultat ansehen, welches Benzoëssäure in Wasser ergab¹⁹⁾; hier finden wir trotz erheblich geringeren Concentrationswechsels (denn die Verdünnungen des benzoësauren Salzes gehen nur von 25—200 Litern) eine starke Abweichung vom Guldberg-Waage'schen Gesetze, obwohl bei geringerem Wechsel der Verdünnung als oben auch eine geringere Aenderung der Dissociation erfolgt; Herr Arrhenius²⁰⁾ betont in seinem, schon früher von mir besprochenen Referate über die erste Abhandlung von Schliemann und mir²¹⁾, dass die Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes, wie wir sie in Wasser-Alkohol fanden, von ihm vorausgesagt worden sei²²⁾, da es sich bei unseren Versuchen um zwei stark (die Salze) und zwei schwach dissocierte Substanzen (die Säuren) gehandelt habe.

Herr Arrhenius hat aber, als er dieses Gesetz aufstellte, als Lösungsmittel in erster Linie offenbar Wasser im Auge gehabt, da seine Versuche sämmtlich in Wasser angestellt wurden, und doch zeigt sich gerade bei den von Schliemann und mir in Wasser ausgeführten Untersuchungen, wo die Salze jedenfalls stärker als in 50procentigem Alkohol dissociirt sind, das Massenwirkungsgesetz nicht bestätigt.

Herr Nernst meint, der Werth meiner Untersuchungen leide in Folge des Umstandes, dass als Lösungsmittel ein Gemisch von Alkohol und Wasser benutzt wurde. Ich muss hierzu bemerken, dass sein Einwand durch die oben mitgetheilten Versuche schon entkräftet ist, denn gerade gewisse Gemische von Lösungsmitteln zeigen sich in hohem Maasse indifferent gegen die gelösten Substanzen, während es nur zu erklärlich ist, dass einheitliche Lösungsmittel bestimmte, stark ausgeprägte Eigenthümlichkeiten haben, welche auf die gelösten

¹⁹⁾ Diese Annalen **274**, 158.

²⁰⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 671.

²¹⁾ Diese Annalen **270**, 208.

²²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 1.

Körper wirken und sie verändern, und zwar naturgemäss um so stärker, je mehr Lösungsmittel vorhanden ist. Solche Eigenschaften²³⁾ besitzen Alkohol und Wasser jedes für sich, denn sie beeinflussen durch ihre *Menge* die Affinitätserscheinungen, während ein Gemisch von beiden zu annähernd gleichen Raumtheilen nach den bisherigen Beobachtungen einen solchen Einfluss nicht ausübt. Ersetzt man in diesem indifferenten Gemisch allmählich entweder den Alkohol durch Wasser oder das Wasser durch Alkohol, so treten die „Untugenden“ des in grösserer Menge vorhandenen Lösungsmittels in die Erscheinung. Man kann schon aus der beim Mischen von Alkohol und Wasser auftretenden Erwärmung und Contraction entnehmen, dass gewisse unerwünschte Eigenschaften der Lösungsmittel ihren Ausgleich gefunden haben.

Wenn Herr Nernst²⁴⁾, unter Berufung auf Wakeman's Untersuchungen über das Leitungsvermögen, ein Gemisch von Alkohol und Wasser für ein „ziemlich undankbares Lösungsmittel“ hält, so trifft das im physikalischen Sinne vollkommen zu; in chemischer Beziehung hat sich Wasser-Alkohol dagegen als ein äusserst brauchbares Lösungsmittel bewährt. Man findet ganz dieselben Verhältnisse bei Wasser-Aceton; auch dieses Gemisch zeigt sich für chemische Versuche, wie oben nachgewiesen wurde, sehr geeignet, während Herr Nernst es nach den Untersuchungen Wakeman's auch für „undankbar“ halten wird. Auch diese Ergebnisse sprechen nicht für die behauptete Proportionalität gewisser physikalischer und chemischer Erscheinungen.

Was Herr Nernst²⁵⁾ sonst zur Vertheidigung der chemischen Folgerungen der Dissociationshypothese schreibt, ist durch die mittlerweile mitgetheilten Experimentaluntersuchungen gegenstandslos geworden; nur auf einen Punkt möchte ich noch eingehen: Herr Nernst ist der Ansicht,

²³⁾ „Untugenden“ nennt sie Herr Nernst.

²⁴⁾ Jahrb. f. Chem. **2**, 33.

²⁵⁾ loc. cit.

Schliemann und ich hätten behauptet, „das Theilungsverhältniss müsse dem Verhältniss der Dissociationsconstanten gleich sein“. Wir haben uns in diesem Sinne nicht geäußert, vielmehr habe ich wiederholt ausdrücklich hervorgehoben, dass bisher keine Reactionen bekannt geworden seien, die im Verhältniss der Dissociationsconstanten von äquivalenten Säuremengen ausgeübt würden²⁶⁾; wäre der von Herrn Nernst mir irrthümlicher Weise zugeschobene Satz inhaltlich richtig, so hätte man ja eine solche Reaction, die im Verhältniss der Dissociationsconstanten verlief!

Lellmann.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Marburg.

(Eingelaufen am 22. December 1893.)

I. Untersuchungen über Nitro- β -naphtochinon;
von *Th. Zincke*.

[Zweite Mittheilung.]

Ueber eine Verbindung von Nitro- β -naphtochinon
mit Methylalkohol;
von *Th. Zincke* und *O. Neumann*.

Das Nitro- β -naphtochinon verbindet sich, worauf der Eine von uns bereits hingewiesen hat¹⁾, leicht mit Methylalkohol zu einer farblosen, schön krystallisirten Verbindung, welche der Formel $C_{12}H_{13}NO_6$ entspricht. Es sind also 2 Moleküle Methylalkohol aufgenommen worden, die aber sowohl durch Erhitzen als auch durch Kochen mit Eisessig unter Rückbildung von Nitro- β -naphtochinon wieder abgespalten werden können.

²⁶⁾ Diese Annalen **270**, 206, 230. Dasselbe ist später noch einmal betont worden (diese Annalen **274**, 167).

¹⁾ Diese Annalen **268**, 258.