

von dem Entdecker aufgestellte Osazonformel. In einer 1896 erschienenen Arbeit zeigt jedoch Anschütz¹⁹⁾, daß Analyse, Farbe, Ergebnis der reduktiven Spaltung nur mit der heute noch geltenden Pyrazolonformel zu vereinbaren sind.

Bei all seinen Arbeiten zeigte Anschütz eine besondere Vorliebe für die Geschichte unserer Wissenschaft. Zur Entwicklung solcher Fragen befähigt ihn vor allem sein bewundernswertes Gedächtnis und seine umfassende Literaturkenntnis. So hat er die graphischen Formeln Loschmidts der Vergessenheit entrissen²⁰⁾, hat durch eine erschöpfende geschichtliche Studie Leben und Bedeutung A. S. Coupers für die Entwicklung der Strukturchemie gezeigt²¹⁾, ganz abgesehen von den geschichtlichen Einleitungen, die wir mit viel Genuß zu Beginn besonders seiner ersten Arbeiten lesen. Das Werk jedoch, wofür ihm die gesamte chemische Wissenschaft zu größtem Dank verpflichtet

¹⁹⁾ Liebigs Ann. 294, 219 [1896].

²⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 539 [1912].

²¹⁾ Archiv f. Geschichte d. Naturwiss. 1, 219 [1909].

ist, ist sein „August Kekulé“, jene meisterhafte zweibändige Biographie seines verehrten Lehrers und Meisters, die der 77jährige Anschütz in nimmer rastender Tätigkeit der Wissenschaft vor wenigen Jahren (1929) bescherte.

Dankbar gedenken wir des Jubilars aber auch wegen seiner Verdienste, die er sich erworben hat durch weitere Herausgabe und Bearbeitung des Lehrbuchs für organische Chemie von V. v. Richter, eines Werkes, das unter seiner geschickten Hand ein Richter-Anschütz geworden ist, das in der ganzen Welt als Lehrbuch und „kleiner Beilstein“ sich in Technik und Wissenschaft eines ausgezeichneten Rufes erfreut. Abfassung der zur Zeit erscheinenden 12. Auflage (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig) leitet R. Anschütz.

So stehen denn im Geiste chemische Wissenschaft und chemische Technik in aufrichtiger Verehrung, seine Freunde und Schüler in treuer Anhänglichkeit als Gratulanten in dem stillen Darmstädter Heim des Jubilars und überbringen ihre herzlichsten Glückwünsche. [A. 16.]

F. Reindel, München-Weihenstephan.

Gesetzmäßigkeiten für die Veränderlichkeit der Affinitätskonstanten substituierter organischer Säuren.

(Nach einem vor der Chemischen Gesellschaft zu Karlsruhe am 20. Juli 1931 gehaltenen Vortrag.)

Von Prof. Dr. A. EUCKEN, Göttingen.

(Eingeg. 3. Dezember 1931.)

1. Als man vor etwa 40 Jahren gelernt hatte, aus elektrischen Leitfähigkeitsmessungen den Dissoziationsgrad α schwacher Elektrolyte, insbesondere organischer Säuren und Basen, exakt zu ermitteln, wies als erster W. Ostwald darauf hin, daß die Dissoziationskonstante (Affinitätskonstante) $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ ¹⁾ bei Substitutionen eine einfache Regelmäßigkeit zeigt, indem der Austausch einzelner Wasserstoffatome der dissoziierenden Molekel durch andere Atome oder Radikale K um einen bestimmten Faktor f erhöht oder erniedrigt, der sich von dem Werte 1 um so mehr entfernt, je näher sich der Substituent der Stelle des abdissoziierenden H-Ions befindet²⁾.

Werden gleichzeitig zwei Radikale A und B in die Molekel eingeführt, denen einzeln die Faktoren f_A und f_B zukommen, so gelangt man zu einem Faktor f , der in erster Näherung dem Produkt $f_A f_B$ gleichzusetzen ist³⁾.

¹⁾ Streng genommen bedarf diese Formel auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse über die Eigenschaften der Elektrolyte noch einer Korrektur durch Einführung des sog. Aktivitätskoeffizienten; ebenso müssen die nach der Formel $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$

zu berechnenden Dissoziationsgrade ein wenig abgeändert werden, indem Λ_∞ nicht, wie früher angenommen wurde, konstant, sondern etwas konzentrationsabhängig ist. (Näheres bei McJones, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2068 [1926].) Da indessen diese Korrekturen gegenüber den sonstigen Unsicherheiten, mit denen die folgenden Überlegungen noch behaftet sind, vorläufig nicht merklich ins Gewicht fallen, gelangen die unmittelbar in der Literatur angegebenen K-Werte zur Verwendung.

²⁾ Eine Zusammenstellung dieser Faktoren für substituierte aliphatische und Benzoesäuren findet sich bei R. Wegscheider, Wiener Monatshefte f. Chemie 23, 287 [1902]; vgl. P. Walden in Band IV, 2, S. 164 des Ostwald-Druckerschen Handbuchs der allgem. Chemie (Leipzig 1924).

³⁾ Z. B. findet man für o-Chlor-m-Nitrobenzoesäure $f = 132$, während man mit $f_A = 22$ (Chlor in Orthostellung) und $f_B = 5,75$ (Nitrogruppe in Metastellung) $f_A \cdot f_B = 126$ erhält.

Freilich zeigt eine genauere Durchmusterung des reichhaltigen bereits jetzt vorhandenen Versuchsmaterials, daß diese Sätze in vielen Fällen, namentlich bei komplizierten Molekeln mit Doppelbindungen, nicht mehr exakt gültig bleiben, und daß zuweilen sogar recht erhebliche Abweichungen auftreten. Auch in neuerer Zeit beschäftigte sich eine Reihe von Forschern⁴⁾ mit dem Problem, ohne daß es freilich gelang, dasselbe bis zu einer endgültigen, auch in quantitativer (theoretischer) Hinsicht befriedigenden Lösung zu führen.

Auf Grund der neueren Entwicklung der Atom- und Molekülforschung erschien es nun aussichtsvoll, die Aufgabe erneut in Angriff zu nehmen; es ergab sich, wie voranschickend bemerkt sei, daß man namentlich auf Grund unserer Kenntnisse der Dipolmomente substituierter Atome oder Radikale bei einer Reihe von Fällen die Veränderungen der Dissoziationskonstanten bei Substitutionen in großen Zügen rechnerisch zu erfassen vermag, doch steht, namentlich bei denjenigen Fällen, bei denen Unregelmäßigkeiten gegenüber dem Ostwald-Wegscheiderschen Satz auftreten, eine befriedigende Erklärung noch aus.

2. Wie N. Bjerrum zeigte⁵⁾, läßt sich im Anschluß an einen Gedanken W. Ostwalds eine quantitative Berechnung des Verhältnisses der beiden Dissoziationskonstanten zweibasischer Carbonsäuren auf Grund folgender Überlegung durchführen:

Die zur Abtrennung eines Wasserstoffions aus einer Säuremolekel erforderliche Arbeit A setzt sich im Prinzip aus zwei Anteilen A_1 und A_2 zusammen: 1. A_1 ist aufzuwenden, um die ursprüngliche, vorwiegend homöopolare Bindung des H-Ions von der im benachbarten O-Atom zu

⁴⁾ Vgl. insbesondere R. Kuhn u. A. Wassermann, Helv. chim. Acta 11, 1 [1928] sowie folgende Arbeiten (daselbst Angaben über die sonstige neuere Literatur bis 1927).

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. 106, 219 [1923]. Vgl. auch L. Ebert, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 175 [1925].

lösen. 2. A_2 ist erforderlich, um das H-Ion gegen die elektrostatische Anziehung des nunmehr gleichfalls ionisierten O-Atoms und die evtl. sonst noch vorhandenen Ladungen des entstandenen Anions in unendliche Entfernung zu bringen. Betrachtet man nacheinander die Abdissoziation der beiden H-Ionen einer zweibasischen (symmetrischen) Säure, so wird man anzunehmen haben, daß A_1 in beiden Fällen gleich groß sei, dagegen ist die elektrostatische Arbeit A_2 bei der Abdissoziation des zweiten H-Ions größer um den Betrag der Anziehung, die von der negativen Ladung der CO_2 -Gruppe des ersten (bereits abdissoziierten) H-Ions ausgeht. Für dieses Plus an elektrostatischer Arbeit hat man offenbar zufolge des Coulombschen Gesetzes zu setzen:

$$\Delta A_2 = \frac{e_0^2}{\epsilon r} \quad (1)$$

wenn e_0 die Elementarladung, r den Abstand der COOH -Gruppen und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Zwischenmediums darstellt. Auf Grund einer bekannten Formel besteht nun andererseits ein einfacher Zusammenhang zwischen der Abtrennungs-(Dissoziations-)Arbeit (pro Molekül) und der Gleichgewichtskonstanten:

$$A = \text{Const} - kT \ln K,$$

wenn k die Boltzmannsche Konstante (Gaskonstante pro Molekül) darstellt. Wendet man diese Formel einmal auf die Dissoziation des ersten (K_1), sodann auf die des zweiten H-Ions (K_2) an und bildet die Differenz, so gelangt man offenbar wieder zu ΔA_2 , d. h. es muß gelten:

$$-\Delta A_2 = \frac{e_0^2}{\epsilon r} = kT \ln \frac{K_1}{K_2} = kT \ln f \quad (2^a)$$

Freilich ist dieses Verfahren dadurch mit einer nicht unbeträchtlichen Unsicherheit verknüpft, daß die Größe der zu verwendenden Dielektrizitätskonstante ϵ von vornherein nicht sicher angebbar ist, da die elektrischen Kraftlinien z. T. durch das Lösungsmittel, z. T. aber durch die dissoziierende Molekel verlaufen.

Wie Ebert⁷⁾ zeigte, läßt sich das Verhältnis der durch das Lösungsmittel und durch die Molekel verlaufenden Kraftlinienzahlen abschätzen und damit die unmittelbare Kraftwirkung durch die Molekel hindurch wenigstens roh eliminieren, wenn man Messungen von K_1 und K_2 in verschiedenen Lösungsmitteln anstellt. Die Versuchsergebnisse führen dann unter Verwendung der Formel (2) zu Werten für den Abstand der beiden COOH -Gruppen, die mit anderweitig zu erhaltenden Daten befriedigend übereinstimmen.

3. Es liegt nun nahe, den Bjerrum'schen Ansatz auch auf die Berechnung substituierter einbasischer Säuren zu übertragen. In Gleichung (1) bedeutet dann K_1 die Konstante der „Grundsäure“ (z. B. Essigsäure), K_2 die Konstante der substituierten Säure. ΔA_2 stellt in diesem Falle den (positiven oder negativen) Unterschied der Dissoziationsarbeiten dar, welcher durch die Substitution zustande kommt. Ebenso wie bei dem von Bjerrum behandelten Problem möge auch hier zunächst die Annahme gemacht werden, daß ΔA_2 lediglich

^{a)} Hierzu tritt freilich, speziell bei einer symmetrisch gebauten Säure, auf Grund einer einfachen statistischen Überlegung auf der rechten Seite noch das Glied $kT \ln 4$: Bei der Abdissoziation des ersten H-Ions sind nämlich zwei (als gleichberechtigt anzusehende) COOH -Gruppen vorhanden, in dem einfach geladenen Anion aber nur eins. Daher zunächst der Faktor 2. Bei der zweiten Dissoziation wird ferner die Bildung des einfach geladenen Anions dadurch begünstigt, daß das H-Ion sich an zwei Stellen anlagern kann, so daß nochmals der Faktor $\frac{1}{1/2} = 2$ hinzukommt.

⁷⁾ l. c.

durch elektrostatische Einwirkungen bedingt ist und keine weiteren Arbeitsbeträge (etwa eine Hydratationsarbeit) in merklichem Umfange enthält^{a)}. Daß tatsächlich von einem substituierten Atom (X) oder Radikal (R) bestimmte rein elektrostatische Wirkungen ausgehen müssen, ergibt sich aus der im Laufe der letzten Jahre festgestellten Tatsache, daß die Verkettungen C—X bzw. C—R Dipolmomente besitzen, deren Größe in den meisten Fällen als gut bekannt angesehen werden kann^{a)}.

Bei der Durchführung der Berechnung sei zunächst vorausgesetzt, das substituierte Dipolradikal befinde sich in relativ großer Entfernung von dem abdissoziierenden H-Ion. Dann wird man, ebenso wie Bjerrum anzunehmen haben, daß die elektrischen Kraftlinien zum weitaus größeren Teile durch das Lösungsmittel verlaufen, d. h. man wird ohne weiteres die makroskopisch gemessene Dielektrizitätskonstante ϵ_L des Lösungsmittels verwenden dürfen.

Weiterhin möge angenommen werden, daß das Dipolmoment bei derartigen Grenzfällen praktisch vollständig in die Richtung der Verbindungslinie: COOH -Gruppe-Mittelpunkt des Dipolmomentes falle^{a)}. Man erhält dann in völliger Analogie zu dem Bjerrum'schen

Ansatz mit dem Dipolmoment $\mu = e_0 \Delta r$ (vgl.

Abb. 1):

$$\Delta A_2 = \frac{e_0^2}{\epsilon_L} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \approx \frac{e_0^2 \Delta r}{\epsilon_L r^2} = \frac{e_0 \mu}{\epsilon_L r^2} \quad (3)$$

also nach (2)

$$-\ln f = \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{e_0^2 \Delta r}{kT \epsilon_L r^2} = \frac{e_0 \mu}{kT \epsilon_L r^2} \quad (4)$$

oder nach Einsetzen der numerischen Werte für die universellen Konstanten e_0 und k , sowie Einführung dekadischer Logarithmen speziell für den Wert $T = 298^\circ$:

$$-\log_{10} f = \log_{10} \frac{K_2}{K_1} = \frac{51 \mu \cdot 10^{18}}{\epsilon_L r^2 \cdot 10^{18}} \quad (5)$$

wobei μ in dem üblichen Maßsystem (abs. elektrost. Einh. \times cm), r in Zentimeter auszudrücken ist.

Erheblich schwieriger gestaltet sich eine exakte Berechnung, wenn das Dipolradikal nur in geringer Entfernung von dem abdissoziierenden H-Ion substituiert wird, da dann nur ein Teil der Kraftlinien durch das Lösungsmittel, ein anderer Teil aber durch die Säure-

^{a)} Dies würde beispielsweise besagen, daß man dem substituierten Radikal den gleichen Hydratationszustand im Anion wie in der neutralen Molekel zuschreibt. Schließt man sich der durchaus einleuchtenden Auffassung an, daß sich bei der Dissoziation normaler Carbonsäuren eine stark ins Gewicht fallende Zustandsänderung allein in der COOH -Gruppe vollzieht, so wird auf das substituierte Radikal nur ein in der Regel kleiner Influenzeffekt ausgeübt werden, der aber — vielleicht mit Ausnahme einzelner Sonderfälle (Substitution in der Orthostellung) — nicht ausreicht, um die Hydratation des Radikals bei der Dissoziation merklich zu ändern.

^{a)} Vgl. etwa A. Eucken u. L. Meyer, Physikal. Ztschr. 30, 397 [1929].

¹⁰⁾ Große Abstände zwischen der COOH -Gruppe und substituierten Radikalen werden vorwiegend bei aliphatischen Ketten auftreten, deren Einzelglieder sich frei gegeneinander zu drehen vermögen. Wegen der elektrostatischen Ladung der COOH -Gruppe nach der Dissoziation wird sich daher das Dipolradikal so einstellen, daß sein Moment in der Richtung der Verbindungslinie COOH -Gruppe—Radikal liegt, falls von Natur der positive Pol des Dipolmomentes von vornherein auf der Seite der Kohlenwasserstoffkette liegt. Da letzteres in weitaus den meisten Fällen (namentlich bei großen Dipolmomenten) zutrifft, bedeutet daher obige Voraussetzung keine wesentliche Einschränkung.

molekel verlaufen wird¹¹⁾. Begnügt man sich indessen vorläufig mit einer etwas summarischen Betrachtungsweise, so wird man vermuten dürfen, daß Gleichung (5) im wesentlichen erhalten bleibt, nur wird es erforderlich sein, an Stelle der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ϵ_L einen Wert ϵ' zu verwenden, der zwischen ϵ_L und ϵ_M , der auf etwa zwei einzuschätzenden Dielektrizitätskonstanten einer Kohlenwasserstoffmolekel, liegt, und zwar wird zu erwarten sein, daß ϵ' sich ϵ_M um so mehr nähert, je geringer der Abstand r wird, je mehr also die Kraftlinien Gelegenheit haben, durch die Säuremolekel hindurchzugehen (wird letzteres *et. par.* bei dem Benzolring in höherem Umfange der Fall sein als bei einer aliphatischen Kette).

4. Eine quantitative Absolutberechnung der Größe $\log f$ ist unter diesen Umständen freilich nicht durchführbar, immerhin kann man Gleichung (5) und damit die Berechtigung der zu ihr führenden allgemeinen Voraussetzungen in der Weise prüfen, daß man ϵ' aus μ , r und den empirisch ermittelten $\log f$ -Werten berechnet und zusieht, ob diese Größe wenigstens in qualitativer Hinsicht ein den Erwartungen entsprechendes Verhalten zeigt.

Bei dieser Prüfung geht man zweckmäßig in der Weise vor, daß man jedesmal nur eine der in Gleichung (5) auftretenden Größen variiert und nach Möglichkeit die übrigen konstant hält.

Tabelle 1. Substituierte Benzoesäuren in Metastellung (μ variabel).

Substituenten	$\mu \cdot 10^{18}$	$r \cdot 10^8$ (cm)	$-\log f$ ₁₀ beob.	ϵ' n. Gl. (5)	$-\log f$ ber. (mit $\epsilon' = 5,9$)
F	+ 1,45	5,9	0,34	6,2	+ 0,36
Cl	+ 1,55	6,0	0,41	5,4	0,38
Br	+ 1,5	6,1	0,36	5,7	0,35
J	ca. 1,4	6,2	0,39	4,8	0,32
CN	+ 3,9	7,0	0,52	3,8	0,69
NO ₂	+ 4,0	7,0	0,76	5,5	0,71
OH	+ 0,7	6,0	0,16	6,2	0,17
CH ₃	0,4	7,0	-0,07	6,0	-0,07
COOH	ca. 2,0	7,0	0,38*	5,5	+ 0,36

* Unter Berücksichtigung des statistischen Faktors 2 (vgl. Fußnote 6).

Tabelle 1 enthält zunächst eine Berechnung von ϵ' für eine Anzahl substituierten Metabenzoesäuren (hier wird somit in erster Linie μ und nur in geringem Umfange r variiert). Was die Werte der hierbei benutzten Dipolmomente anlangt, so ist zu beachten, daß es sich in Gleichung (5) streng genommen nicht um Absolutwerte von μ handeln kann, sondern um die Änderungen des Dipolmomentes der Bindung C—H gegenüber der Substitution C—X. Glücklicherweise liefert die Messung unmittelbar diese Differenz, z. B. zeigt das gemessene Dipolmoment des Chlorbenzols an, in welcher Weise sich

¹¹⁾ Die Verhältnisse werden hier gegenüber den zweibasischen Säuren erheblich dadurch kompliziert, daß man annehmen muß, daß von dem inneren Pol des Dipolmomentes ein größerer Teil der Kraftlinien durch die Säuremolekel hindurchgeht als von dem äußeren Pol. Überdies ist zu beachten, daß es höchst zweifelhaft ist, ob man bei Entfernungen von der Größenordnung der Molekulardurchmesser makroskopisch elektrostatisch, d. h. unter Verwendung der normalen Werte des Dielektrizitätskonstanten, rechnen darf. — Im Hinblick auf diese Unsicherheiten führt bei Vorhandensein eines Winkels (ϑ) zwischen der Achse des Dipolmomentes und der Verbindungslinie Dipolmoment—H-Ion, d. h. die Anbringung des Faktors $\cos \vartheta$, zu keiner Verbesserung der Formel (5), die in einem homogenen Dielektrikum selbstverständlich erforderlich wäre.

das Moment des Benzols ändert, wenn man ein H-Atom durch ein Cl-Atom ersetzt¹²⁾.

Mit einer gewissen Unsicherheit sind die für die Entfernungen r angegebenen Werte behaftet, da weder der elektrische Schwerpunkt der Dipolmomente, noch der Aufpunkt des abdissoziierenden H-Ions genau angebbar ist.

Die berechneten ϵ' -Werte sind in Spalte 5 angegeben; die Schwankungen halten sich in mäßigen Grenzen und liegen wohl noch in den meisten Fällen im Bereich der Unsicherheiten, mit denen die Angaben für μ und $\log f$ behaftet sind¹³⁾.

Zur Prüfung, wie sich ϵ' verhält, wenn man ein und denselben Substituenten in verschiedene Entfernungen von der COOH-Gruppe bringt, mögen die Monochlorfettsäuren als Beispiel dienen.

Tabelle 2. Monochlorfettsäuren ($\mu = 1,9 \cdot 10^{-18}$; r variabel).

Stellung	α	β	γ	δ
r (abgerundet)	$4 \cdot 10^{-8}$ cm	$5 \cdot 10^{-8}$ cm	$6 \cdot 10^{-8}$ cm	$7 \cdot 10^{-8}$ cm
$-\log f$ (Mittelwert)	1,93	0,79	0,30	0,11
ϵ'	3,5	6,0	9	18

Wie erwartet, zeigt sich, daß ϵ' mit wachsendem r zunimmt, doch ist bei einem Abstand von $7 \cdot 10^{-8}$ cm der für das reine Lösungsmittel gültige Grenzwert (80) noch bei weitem nicht erreicht. Bemerkenswert ist ferner, daß ϵ' bei einem Abstand von $6 \cdot 10^{-8}$ cm bei der aliphatischen Kette merklich größer ist als bei dem Benzolring, was gleichfalls einer oben ausgesprochenen Erwartung entspricht.

Variiert man das Lösungsmittel, so muß sich ϵ' offenbar im gleichen Sinne ändern wie die Dielektrizitätskonstante. In der Tat findet man bei Metanitrobenzoesäure:

in Wasser ($\epsilon_L = 80$): $-\log f = 0,76$, $\epsilon' = 5,5$
in Methylalkohol ($\epsilon_L = 32$): $-\log f = 0,98$, $\epsilon' = 4,3$
in Äthylalkohol ($\epsilon_L = 26$): $-\log f = 1,26$, $\epsilon' = 3,3$.

Die Abnahme von ϵ' ist sogar stärker, als man es erwarten würde, wenn man annimmt, daß in allen Fällen der gleiche Bruchteil der Kraftlinien durch das Lösungsmittel hindurchgeht. In Wirklichkeit nimmt aber dieser Bruchteil mit sinkendem ϵ_L ab, da die Kraftlinien um so stärker in das Lösungsmittel gezogen werden, je größer ϵ_L ist¹⁴⁾.

¹²⁾ Nicht direkt verwendbar waren die unmittelbar durch die Messung erhaltenen Dipolmomente bei dem OH- und COOH-Radikal, die bei den doppelseitig gebundenen O-Atomen stark gewinkelt sind; hier wurde angenommen, daß praktisch nur das Moment C—O bzw. die der Verbindungslinie der beiden Kohlenstoffatome C—C parallele Komponente der Momente C=O und C—O... wirksam sei, während das Moment der Verkettung O—H praktisch nicht ins Gewicht fallen dürfte.

¹³⁾ In einzelnen Fällen, z. B. bei Jod, läßt sich das Ergebnis noch etwas verbessern, wenn man die Polarisierbarkeit des Substituenten in Rechnung setzt, also berücksichtigt, daß in demselben durch die negativ geladene COO-Gruppe (nach Abdissoziation des H-Ions) ein Dipolmoment induziert wird. Speziell im Falle des Jods besitzt das induzierte Dipolmoment, für welches $\frac{0,94 R}{\epsilon^2 \cdot 10^{18}}$ (R = Atomrefraktion) zu setzen ist, einen Wert von etwa $0,1 \cdot 10^{-18}$ und wirkt im gleichen Sinne wie das natürliche Dipolmoment. Bei den übrigen Substituenten ist das induzierte Moment erheblich kleiner.

¹⁴⁾ Aus den obenstehenden Zahlen ergibt sich, daß in Wasser etwa 35%, in Methylalkohol 50%, in Äthylalkohol 57% der Kraftlinien durch den Benzolring zur COOH-Gruppe geleitet werden.

Insgesamt befindet sich somit das bisher besprochene Versuchsmaterial durchaus im Einklang mit den Forderungen der Gleichung (5). Es ergibt sich daher, daß die ihr zugrunde liegenden Annahmen offenbar in einer Anzahl von Fällen (namentlich wenn es sich um Einführung relativ großer Dipolmomente handelt) mit einer gewissen Annäherung als zutreffend zu bezeichnen sind.

5. Indessen ist zu beachten, daß Gleichung (5) praktisch nur anwendbar bleiben kann, solange der Satz von der Konstanz der Dipolmomente aufrechtzuerhalten ist und daß sie in diesem Sinne schließlich nicht viel mehr als einen quantitativen, verschärften Ausdruck für die Ostwald-Wegscheidersche Regel darstellt¹⁵⁾. Es folgt hieraus, daß die Gleichung ihre Gültigkeit oder zum mindesten (bei variabel angenommenen Dipolmomenten) ihre praktische Verwendbarkeit in allen denjenigen Fällen verlieren muß, in denen auch die Ostwald-Wegscheidersche Regel versagt und auf Widersprüche stößt.

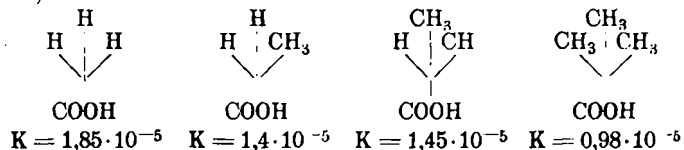
Zuweilen dürften derartige Abweichungen von Gleichung (5) bzw. der Ostwald-Wegscheiderschen Regel auf Sekundäreffekte zurückzuführen sein. Wenn z. B. das Paranitrophenol einen abnorm hohen f -Wert (bezogen auf Phenol) besitzt, so ist zweifellos die Ursache hierzu in einer intramolekularen Umlagerung (Bildung der chinoiden Form) zu suchen, die infolge der veränderten Stellung des abdissoziierenden H-Ions naturgemäß einen völlig abweichenden f -Wert besitzen muß. Abnorm verhält sich auch die OH-Gruppe in der p -Oxybenzoesäure, bei der sie eine Erniedrigung anstatt, wie sonst, eine Erhöhung von K bewirkt, wofür bisher keine befriedigende Erklärung gefunden wurde.

Indessen existiert bekanntlich auch eine relativ große Anzahl von typischen Fällen, bei denen der Ostwald-Wegscheidersche Satz bzw. Gleichung (5) (unter Annahme konstanter Werte für die Dipolmomente der Substituenden) grundsätzlich versagt. In der Regel handelt es sich hierbei freilich um Substituenten, bei denen die eingeführten Dipolmomente relativ klein, evtl. sogar gleich Null sind; die Abweichungen vom normalen Verhalten sind dementsprechend im Vergleich zu den Änderungen der Dissoziationskonstanten durch starke Dipolmomente zahlenmäßig meistens nicht allzu groß¹⁶⁾, doch begegnet man vereinzelt (z. B. bei der ersten Dissoziationskonstanten von Dicarbonsäuren, namentlich solchen mit aliphatischen Ringen) auch recht beträchtlichen abnormen Änderungen der Dissoziationskonstanten, die selbst bei anscheinend geringfügigen Eingriffen in den Molekülbau durchaus von der gleichen Größenordnung sind ($-\log f \approx 1-2$), wie man sie sonst nur bei der Einführung relativ starker Dipolmomente findet¹⁷⁾.

¹⁵⁾ Man übersieht unmittelbar, daß bei mehrfachen Substitutionen die Arbeitsbeträge ΔA_2 bei den einzelnen Substitutionen sich einfach additiv verhalten und daß daher in Übereinstimmung mit dieser Regel $\log f = \log f_A + \log f_B$ wird, d. h. daß für einzelne Substitutionen die Ostwald-Wegscheiderschen Faktoren einfach miteinander zu multiplizieren sind. (Dabei ist $\log f_A$, $\log f_B$ ebenso zu berechnen, wie wenn nur ein Substituent vorhanden wäre, da die Dipolmomente verschiedener Substituenten sich als weitgehend voneinander unabhängig erwiesen haben, solange sie einander nicht allzu nahe kommen.)

¹⁶⁾ Es ist daher keineswegs ausgeschlossen, daß diese Unregelmäßigkeiten auch bei normalen Dipolsubstitutionen vorhanden sind, daß man dieselben aber infolge der sonstigen Unsicherheiten, mit denen die Auswertung von Gleichung (5) verknüpft ist, nicht mehr deutlich erkennen kann.

Typisch für die erwähnten Unregelmäßigkeiten ist das Auftreten von Pendelungen der Dissoziationskonstanten. Führt man z. B. in die Essigsäure der Reihe nach drei CH_3 -Gruppen an Stelle der Wasserstoffatome ein, so erhält man:



In der Reihe der normalen Kohlenwasserstoffe (mit unverzweigter Kette) zeigt K gleichfalls, wenn auch nicht vollkommen regelmäßig, bald eine Zunahme, bald eine Abnahme. (Vgl. Abb. 2, obere Kurve.)

Besonders auffallend ist der Einfluß einer Doppelbindung in der Kohlenwasserstoffkette. Betrachtet man beispielsweise die Hexensäuren und läßt die Doppelbindung schrittweise von der α - β -Stellung zur δ - ϵ -Stellung wandern, so ergibt sich folgendes Bild:

Lage d. Doppelbindung	$\alpha-\beta$	$\beta-\gamma$	$\gamma-\delta$	$\delta-\epsilon$
K	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$1,91 \cdot 10^{-5}$

6. Das über derartige Erscheinungen bereits vorliegende Gesamtmaterial ist so mannigfaltig und z. T. widerspruchsvoll, daß es bisher nicht möglich war, aus demselben allgemeinere Erfahrungstatsachen herauszuschälen, die einen brauchbaren Angriffspunkt für eine theoretische Behandlung bieten könnten. Immerhin ist man schon jetzt in der Lage, der grundsätzlich wichtigen Frage näherzutreten, ob sich die angedeuteten Unregelmäßigkeiten auf das Verhalten der Dissoziationskonstanten beschränken oder ob sie in ähnlicher Weise auch bei anderen Eigenschaften der (möglichst von der COOH-Gruppe befreiten) Kohlenwasserstoffketten auftreten. Im Falle, daß letzteres zutrifft, hätte man zu schließen, daß der Bau der Kohlenwasserstoffketten, speziell die Verteilung der elektrischen Ladungen in ihnen die primäre Ursache der Schwankungen ist.

Mehr ins einzelne gehend gestaltet sich die Überlegung wie folgt: Zeigt eine Säure (gegenüber einer „Grundsäure“) eine Erhöhung oder Erniedrigung von K und kann man annehmen, daß diese nicht durch einen sekundären Einfluß des Lösungsmittels o. dgl. bedingt sei, so muß man schließen — solange man an einer elektrostatischen Natur des Effektes festhält —, daß das der COOH-Gruppe benachbarte Kohlenstoffatom (gegenüber der Grundsäure) in Richtung auf die erstere positiv oder negativ polarisiert sei (d. h. einen positiven bzw. negativen Elektrizitätsüberschuß in Richtung der COOH-Gruppe besitzt). Ersetzt man nun die COOH-Gruppe durch ein anderes, negativ geladenes Radikal oder Atom, z. B. durch OH oder ein Halogen, so muß die Bindungsfestigkeit elektrostatisch erhöht werden, wenn das letzte C-Atom der Kohlenwasserstoffkette positiv, erniedrigt, wenn es negativ polarisiert ist.

Eine derartige Erhöhung oder Erniedrigung der Bindungsfestigkeit läßt sich nun (und zwar ohne daß es der Anwesenheit eines Lösungsmittels bedarf!) durch

¹⁷⁾ Z. B. gilt für Dimethylmalonsäure $K = 0,76 \cdot 10^{-5}$, für Diäthylmalonsäure $K = 7,4 \cdot 10^{-5}$. Die Vertauschung zweier CH_3 -Gruppen gegen zwei C_2H_5 -Gruppen verzehnfacht somit K . Geht man von der cis-1-2-Trimethylendicarbonsäure zur trans-1-2-Tetramethylendicarbonsäure über, so sinkt K von dem (freilich abnorm hohen) Werte $40 \cdot 10^{-5}$ auf $2,8 \cdot 10^{-5}$.

den Raman effekt nachweisen: Vergrößert sich die für die Bindung $\cdots\text{C}-\text{OH}$ bzw. $\cdots\text{C}-\text{Halogen}$ usw. charakteristische Ramanfrequenz, so bedeutet dies eine Zunahme der Bindungsfestigkeit und damit auch eine Zunahme der positiven Polarisierung des C-Atoms. Da nun bei einer Säure eine positive Polarisierung des der COOH -Gruppe benachbarten C-Atoms *et. par.* eine Erhöhung der Dissoziationskonstanten bewirkt, ergibt sich, daß die der Bindung $\text{R}-\text{OH}$ bzw. $\text{R}-\text{Cl}$ eigentümlichen Ramanfrequenzen bei einer zusammengehörigen Reihe von Kohlenwasserstoffen der Dissoziationskonstanten der Säuren $\text{R}-\text{COOH}$ parallel verlaufen müssen. Wie Tabelle 3 zeigt, trifft letztere Erwartung in weitaus den meisten Fällen zu¹⁸⁾.

Tabelle 3. Dissoziationskonstante (K) und Raman-schwingungen ($\Delta\nu$) in der Fettsäurereihe.

Substituiertes Alkyl	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$					K · 10 ⁵
	Alko- hole	Mer- captane	Chlo- ride	Bro- mide	Jodide	
Methyl	↑ 1034	↑ 704	↑ 712	↑ 594	↑ 522	↑ 1,85
Ethyl	883	659	655	↑ 557	497	1,40
n-Propyl	↓ 860	652	↑ 651	↓ 565	↓ 503	↓ 1,50
Iso-Propyl	↑ 817	—	614	—	—	↑ 1,45
n-Butyl	↓ 818	↓ 656	↓ 650	↓ 557	505	↓ 1,60
Iso-Butyl	↑ 818	↓ 670	↑ 696	625	—	↑ 1,70
sec.-Butyl	↑ 815	—	—	—	—	↑ 1,68
tert.-Butyl	750	—	564	—	—	0,98

Zum Schluß sei noch bemerkt, worauf bereits P a u l y¹⁹⁾ gelegentlich hinwies, daß in manchen Fällen

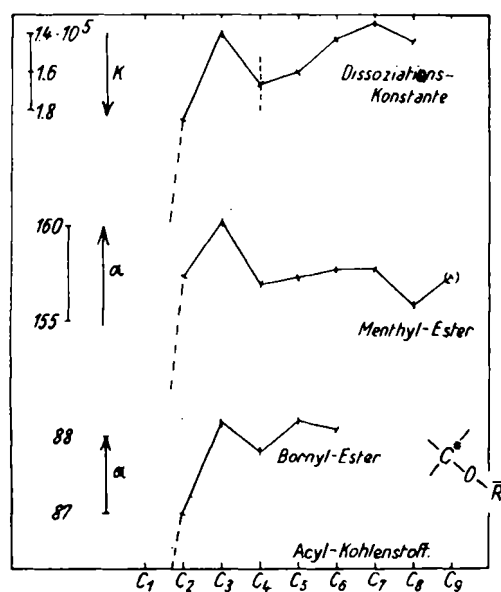


Abb. 2.

¹⁸⁾ Streng genommen entsprechen die gemessenen Ramanfrequenzen einer größeren Molekel bestimmten „Normalschwingungen“ innerhalb der Molekel, die nicht ohne weiteres zu identifizieren sind mit den Frequenzen zweier Atome, die man sich aus der größeren Molekel herausgenommen, aber in der gleichen Weise wie in dieser miteinander gekoppelt denkt. Bezeichnet man letztere als die „wahre Frequenz“ der Atome gegeneinander, so bedarf es somit noch einer Umrechnung von den Ramanfrequenzen auf die wahren Frequenzen, um dieselben bei verschiedenen Molekeln miteinander vergleichen zu können. Da indessen diese Korrekutionsrechnung bisher noch nicht korrekt durchgeführt wurde und anzunehmen ist, daß sie nicht allzusehr ins Gewicht fällt, wurden im Voranstehenden vorläufig die unkorrigierten Ramanfrequenzen benutzt. ¹⁹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 119, 271 [1919].

¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **119**, 271 [1919].

(ähnlich wie beim Ramaneffekt) ein deutlicher Parallelismus, zuweilen freilich auch ein Antiparallelismus zwischen der Dissoziationskonstanten und dem optischen Drehungsvermögen besteht. Variiert man z. B. in den optisch aktiven Menthyl- und Bornylestern den Acylrest, entsprechend einer schrittweisen Zunahme der Kohlenwasserstoffkette, so gelangt man zu dem auf Abb. 2 dargestellten Ergebnis, nach welchem in diesem Falle das optische Drehungsvermögen der Dissoziationskonstanten entgegengesetzt verläuft²⁰).

Eine quantitative Auswertung der Ergebnisse ist hier offenbar erheblich weniger einfach als beim Raman-Effekt, wenn auch im Hinblick auf die neuere Entwicklung der Theorie des optischen Drehungsvermögens²¹⁾ keineswegs aussichtslos. Man darf aber wohl jetzt schon den Schluß ziehen, daß auch die Änderungen des Drehungsvermögens durch Wirkungen (vermutlich elektrostatischer Natur) der substituierten Kohlenwasserstoffkette auf das asymmetrische Kohlenstoffatom zustande kommen, die auf die gleiche Ursache zurückgehen wie die Schwankungen der Dissoziationskonstanten und des Ramaneffektes.

Insgesamt gelangt man somit zu dem Ergebnis, daß den einzelnen C-Atomen einer Kohlenwasserstoffkette nicht genau die gleiche elektrische Ladung zukommt, daß also, wie oben vermutet, in den Ketten offenbar Ladungsverschiebungen auftreten. Eine nähere Betrachtung des z. Zt. vorliegenden Materials (z. B. Tabelle 3) läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß diese Ladungsverschiebungen nicht oder wenigstens nur zum Teil durch einen Influenzeffekt der substituierten Radikale hervorgerufen werden, sondern daß sie auch bereits in den unsubstituierten Molekeln vorhanden sind.

Zu der aus anderen, sowohl chemischen²²⁾ wie physikalischen²³⁾ Eigenschaften bereits wiederholt gezogenen Schlußfolgerung, daß die Ladungen in einer aliphatischen Kette von Kohlenstoffatom zu Kohlen-

20) Daß in anderen Fällen, z. B. bei substituierten Methylalkyl- bzw. Äthylalkylcarbinolen, eine Ähnlichkeit zwischen dem Verhalten des Drehungsvermögens und der Dissoziationskonstanten erheblich weniger deutlich hervortritt, kann daran liegen, daß das Drehungsvermögen nicht im Gaszustand, sondern im flüssigen Zustand gemessen wurde. Aus der Tatsache, daß die Größe des Drehungsvermögens gelöster Substanzen stark von dem Lösungsmittel abhängt, geht hervor, daß dasselbe im flüssigen Aggregatzustand nicht nur von den drehenden Molekeln selbst abhängt, sondern auch von den jeweils vorhandenen Nachbarmolekeln stark sekundär beeinflusst wird; infolgedessen ist anzunehmen, daß auch das an seinen Flüssigkeiten gemessene Drehungsvermögen meistens nicht unmittelbar dem Drehungsvermögen der isolierten (gasförmigen) Molekeln der gleichen Substanz entspricht.

²¹⁾ Vgl. insbesondere W. K u h n, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, 4, 14 [1929]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 191 [1930]; Trans. Faraday Soc. 26, 293 [1930].

²²⁾ Vgl. etwa C. F. van Duin, *Ztschr. physikal. Chem.* 130, 352 [1927]; daselbst weitere Literaturangaben, ferner W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der organ. Chemie*, Leipzig 1931, S. 259 ff.

²⁸⁾ Eine graphische Zusammenstellung dieser Eigenschaften findet sich bei K. L. Wolf (Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, 14, 365 [1931]). Ein Parallelismus dieser Eigenschaften, die sich übrigens größtenteils auf den festen Aggregatzustand beziehen (Schmelzpunkt usw.), zu den Dissoziationskonstanten ist im allgemeinen nicht erkennbar, was freilich keineswegs dagegen spricht, daß sämtliche Effekte letzten Endes doch auf ein und dasselbe Grundphänomen (nämlich die erwähnten Ladungsverschiebungen) zurückgehen.

stoffatom wechseln²⁴⁾, liegt indessen auf Grund des hier diskutierten Materials kein Anlaß vor²⁵⁾).

²⁴⁾ Vgl. etwa B. Cuy, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 503 [1920]. Gegen diese Auffassung sind bereits wiederholt berechnete Einwände erhoben worden (vgl. insbesondere C. P. Smyth, ebenda 51, 2380 [1929]), deren Hauptargument in der Tatsache beruht, daß eine Anzahl Kohlenwasserstoffe bei alternierender Polarität der C-Atome ein endliches Dipolmoment besitzen müßten, was nicht der Fall zu sein scheint. (Dabei ist freilich zu beachten, daß sich relativ kleine Dipolmomente von etwa 0,2 bis 0,3 · 10¹⁸ leicht der Beobachtung entziehen.)

²⁵⁾ Verschiebt man die COOH-Gruppe in einer Kohlenwasserstoffkette von deren Ende bis zur Mitte, so findet man kein Auf- und Abwärtsgehen der Dissoziationskonstanten, sondern einen gleichmäßigen Anstieg (Beispiel: Capronsäure:

Zwar ist wohl unbedingt anzunehmen, daß zwischen den verschiedenen Erscheinungsgebieten ein ursächlicher Zusammenhang besteht, doch wäre es gegenwärtig, solange die eigentliche Ursache der Ladungsverbiebungen noch nicht erkannt ist²⁶⁾, verfrüht, hierüber nähere Aussagen zu machen. [A. 193.]

K = 1,45 · 10⁻⁵; Methylpropylessigsäure K = 1,7 · 10⁻⁵; Diäthyl-essigsäure: K = 2,0 · 10⁻⁵).

²⁶⁾ Theoretisch einfacher als bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffketten scheinen die Verhältnisse beim Benzolring zu liegen; hier gelang E. Hückel (Ztschr. Physik 72, 310 [1931]) auf Grund quantenmechanischer Betrachtungen kürzlich die Erklärung des Auftretens polarer Unterschiede zwischen den einzelnen C-Atomen, die in diesem Falle freilich nicht im Benzol selbst vorhanden sind, sondern erst durch die Einführung irgendwelcher Substituenten erzeugt werden.

Wissenschaftliche Aufsätze und § 14 des Gesetzes gegen unlauteren Wettbewerb.

Von Oberregierungsrat Dr. E. MERRES, Berlin.

Das Reichsgericht hat sich mit der wichtigen Frage befaßt, ob wissenschaftliche Aufsätze Wettbewerbszwecken dienen und § 14 des Gesetzes gegen den unlauteren Wettbewerb auf solche Aufsätze angezogen werden könne. Die Frage ist durch Urteil des II. Zivilsenats vom 20. Oktober 1931 — II 496/30 — verneint worden.

A. Wesentlicher Tatbestand.

Die Klägerin X. hat Pflanzenvitaminpräparate, die bei der Herstellung von Lebensmitteln — wie Schokolade, Zwieback, Käse, Bonbons — Verwendung finden sollten, unter Phantasiebezeichnungen vertrieben. In den Anpreisungen ist auf Grund von Untersuchungen eines ausländischen Universitätsinstituts aus dem Jahre 1926 angegeben worden, daß die Erzeugnisse sämtliche in der Natur vorkommenden Vitamine enthielten. Nachdem neuere Untersuchungen gezeigt hatten, daß sich das Vitamin C in den Erzeugnissen der Klägerin nicht oder wenigstens nicht einwandfrei nachweisen ließ, hat diese ihre Reklame entsprechend geändert und durch Rundschreiben ihre Vertreter angewiesen, dies auch den Abnehmern zum Ausdruck zu bringen. Gleichwohl ist die Firma Y., die das Erzeugnis der Klägerin zur Herstellung von Schokolade verwendete, trotz Rundschreiben nicht davon abgegangen, ihre Ware als Vollvitaminenerzeugnisse zu bezeichnen.

Der Beklagte Z., Leiter eines Forschungsinstituts, das einem Krankenhaus angegliedert ist, hat in zwei Aufsätzen die von der Klägerin mit ihren Vitaminpräparaten getätigten Geschäfte scharf kritisiert. In der Reklame der Klägerin wurde das Vorhandensein aller fünf Vitamine (A, B, C, D, E) behauptet. Die Präparate enthielten jedoch keine nennenswerten Mengen an Vitamin C. Die Propagierung des Gehalts dieser Erzeugnisse an Vitamin C sei eine bewußte Irreführung. Daher müsse vor ihrer Verwendung zum Zwecke der Ergänzung einer an Vitamin C armen Nahrung gewarnt werden.

Die Klägerin verlangte vom Beklagten:

I. Unterlassung a) in Aufsätzen über die Vitaminpräparate durch Betonung des Fehlens des C-Vitamins den Eindruck zu erwecken, als ob die Erzeugnisse überhaupt keine Vitamine enthielten und das Publikum irreführt würde; b) in Aufsätzen, die in Zeitungen oder in wirtschaftlichen oder volkswirtschaftlichen Zeitschriften erscheinen, vor der Verwendung der Vitaminpräparate wegen Vitaminmangels zu warnen; II. Fest-

stellung der Verpflichtung des Beklagten zum Ersatz des durch die Veröffentlichung seiner Aufsätze der Klägerin entstandenen Schadens.

Das Landgericht in N. hat durch Urteil vom 28. Januar 1930 unter Abweisung des Klageanspruchs auf Feststellung der Schadensersatzpflicht des Beklagten diesen nur beschränkt verurteilt zur Unterlassung, nämlich: auf das Fehlen des Vitamins C bei den Vitaminpräparaten in Aufsätzen hinzuweisen oder vor diesen Erzeugnissen wegen Fehlens des Vitamins C zu warnen, wenn er nicht gleichzeitig über die Ergebnisse seiner Untersuchungen wegen der anderen Vitamine berichtet oder ausreichend verständlich darlegt, aus welchem Grunde er das Fehlen des Vitamins C für besonders wichtig hält.

Die Klägerin hatte Berufung eingelegt, und zwar lediglich soweit ihr Anspruch auf Feststellung der Schadensersatzpflicht des Beklagten abgewiesen war. Ihre Berufung war durch Urteil des Kammergerichts vom 9. Oktober 1930 zurückgewiesen. Gegen diese Entscheidung des Berufungsgerichts richtete sich die Revision der Klägerin mit dem Ziel der Feststellung der Schadensersatzpflicht des Beklagten.

B. Urteil.

Die Revision gegen das Urteil des 31. Zivilsenats des Kammergerichts zu Berlin vom 9. Oktober 1930 wird zurückgewiesen.

C. Aus den Entscheidungsgründen.

Durchgreifend ist die Hilfsbegründung, mit der das Berufungsgericht die Anwendbarkeit des Wettbewerbsgesetzes hier ablehnt, und die dahin geht, daß der Beklagte nur als Forscher im Rahmen der Wissenschaft, nicht aber — auch nicht zugleich — zur Förderung eigenen oder auch nur fremden Wettbewerbs gehandelt habe. In Übereinstimmung mit der zutreffenden Ansicht Baumbachs (Gesetz gegen den unlauteren Wettbewerb § 1 Note 3 B) steht das Berufungsgericht mit Recht grundsätzlich auf dem Standpunkt, daß rein wissenschaftliche Aufsätze — wie hier — niemals Wettbewerbszwecken dienen und es verhängnisvoll wäre, die Freiheit der Wissenschaft durch leichtfertige Annahme eines Wettbewerbszweckes zu beeinträchtigen. Ein Forscher wird, wie das Berufungsgericht mit Recht betont, nicht dadurch zu einem Wettbewerber, daß seine Forschungsergebnisse geeignet sind, den Wettbewerb von bestimmten Geschäftskreisen zu fördern. An dem