

323. W. A. Roth: Affinitätsconstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffsiebenring.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Auf Ersuchen von Hrn. Prof. Buchner bestimmte ich die Affinitätsconstanten folgender Säuren an von demselben gelieferten Präparaten: der α - und β -Isopbenylelessigsäure (α - und β -Cycloheptatriencarbonsäure)¹⁾ und der Δ_1 - und Δ_2 -Cycloheptencarbonsäure²⁾.

Die Δ_1 -Säure war aus Korksäure dargestellt; vor einiger Zeit hat Rothmund die Affinitätsconstante eines von Willstätter aus Hydroecgonidin hergestellten Präparates gemessen, nebst den Constanten für die γ - und δ -Isopbenylelessigsäure³⁾.

Zur Messung der Leitfähigkeiten diente mir ein Widerstandsgefäss nach Arrhenius, dessen Capacität mehrfach mit $\frac{1}{50}$ - und $\frac{1}{100}$ - γ -Chlorkaliumlösung controllirt wurde. Damit die Capacität bei dem häufigen Aendern der Füllung nicht durch das Lockern und Anziehen der Klemmschrauben verändert werde, waren in den Klemmschrauben ein für alle Mal Bügel aus starkem Kupferdraht befestigt, die in Quecksilbernapfe tauchten. Mit dem Widerstandsgefäss befand sich ein grosser Stöpselrheostat in dem einen Stromzweig, dessen Gesamtwiderstand demjenigen des Rheostaten im anderen Stromzweig fast gleich gemacht wurde, sodass nur die Mitte des Messdrahtes (4.98—5.02), wo die Genauigkeit am grössten ist, benutzt wurde. Das Minimum im Telephon wurde bei den am schlechtesten leitenden Lösungen durch Nebenschaltung eines Kohlrausch'schen Condensators verbessert.

Die Lösungen wurden durch Einwägen der Substanzen in mehrfach ausgewogene Messkolben und Auffüllen mit Wasser von genau 25^o hergestellt. Nachdem Lösung eingetreten⁴⁾ und die Temperatur angenommen war, wurden mit einer Pipette 25 ccm in das trockne vorgewärmte Widerstandsgefäss gefüllt und nach 10 Minuten der Widerstand mehrmals gemessen; nach einigen Minuten wurde die Messung mit anderen Widerständen wiederholt; die Differenzen beliefen sich auf höchstens 0.15 pCt. Durch Zusatz von 25 ccm Wasser von 25^o mittels einer Pipette, die bis auf wenige ccm mit der für die

¹⁾ Diese Berichte 30, 632—636; 31, 402—403, 2241—2250; 33, 684—689.

²⁾ Diese Berichte 31, 399—402, 2004—2009; 33, 684—689.

³⁾ Diese Berichte 32, 1640.

⁴⁾ Bei der β -Isopbenylelessigsäure blieb ein ungelöster Rückstand (ca. 0.8 pCt. der eingewogenen Menge), der zurückgewogen wurde. Die daraus resultirende Unsicherheit beträgt etwa $\frac{1}{2}$ pCt.

Lösung benutzten identisch war, wurde die Lösung auf das doppelte Volumen verdünnt u. s. f.

Es wurde destillirtes Wasser von Kahlbaum benutzt, dessen Leitvermögen bei 25° $1.3-1.5 \times 10^{-6}$ absolute Einheiten betrug. Dieses Leitvermögen wurde nicht, wie es Rothmund (a. a. O.) that, in Abzug gebracht, da es zum grössten Theile von der im Wasser gelösten Kohlensäure herrührt. Diese Säure ist aber so schwach ($K = 0.000034$)¹⁾, dass ihr Dissociationsgrad selbst in der verdünntesten Lösung ($1/900$ -n.) der schwächsten hier untersuchten Säure (α -Cycloheptencarbonsäure $K = 0.001$) fast auf Null herabgedrückt wird.

Das molekulare Leitvermögen bei unendlich grosser Verdünnung (A_∞) ist nach Ostwald für eine Säure mit 18 Atomen im Molekül (Isophenyllessigsäuren) 354, für die Cycloheptencarbonsäuren, deren Molekül aus 22 Atomen besteht, 352 in Quecksilbereinheiten, also in absoluten Einheiten 377 und 375, da der Umrechnungsfactor für die Zahlen von Ostwald nach Kohlrausch und Holborn²⁾ 1.066 ist.

Die im Folgenden angegebenen Werthe sind in absoluten Einheiten ausgedrückt und beziehen sich auf 25°.

$$v = \text{reciproke Normalität} \left(\frac{\text{Liter}}{\text{Grammmolekül}} \right), K = \text{spezifisches } A \\ = 1000 kv = \text{molekulares Leitvermögen}, K = 100 \frac{A^2}{A_\infty (A_\infty - A)v}$$

1. α -Isophenyllessigsäure (α -Cycloheptatriëncarbonsäure), $C_7H_7.COOH$.

v	k	A	K
75.67	0.0002576	19.49	0.003724
151.3	0.0001812	27.42	0.003770
227.0	0.0001466	33.27	0.003764 ³⁾
454.0	0.0001020	46.29	0.003786
681.0	0.00008202	55.86	0.003785
908.0	0.00006980	63.38	0.003732
			0.003762

Ziehe ich das Leitvermögen des Wassers (1.42×10^{-6}) ab, so erhalte ich für K im Mittel 0.00367. Nach dieser Berechnungsweise erhielt Rothmund (a. a. O.) für die γ -Isophenyllessigsäure $K = 0.00379$. Die γ Säure ist also ein wenig stärker als die α -Säure.

¹⁾ Walker und Cormack, Journ. of the Chem. Soc. 77, 5—20.

²⁾ Leitvermögen der Elektrolyte S. 144, 1898.

³⁾ Mittel zweier Versuchsreihen:

k	A	K
0.0001464	33.23	0.003756
0.0001467	33.30	0.003771

2. β -Isophenylelessigsäure (β -Cycloheptatriëncarbonsäure),
 $C_7H_7.COOH$.

v	k	A	K
104.4	0.0002239	23.90	0.004110
208.9	0.0001595	33.32	0.004101
313.3	0.0001293	40.51	0.004128
417.8	0.0001102	46.04	0.004066
			0.004101

Rothmund fand für die δ -Säure den Werth 0.00396; wenn ich das Leitvermögen des Wassers in Abzug bringe, erhalte ich 0.00401. Die β - und die δ -Säuren sind also praktisch von derselben Stärke.

3. A_1 -Cycloheptencarbonsäure, $C_7H_{11}.COOH$.
 (2 Lösungen.)

v	k	A	K	k'	A'	K'
282.1	0.00007533	17.48	0.000982	0.00007383	17.14	0.000943
464.1	0.00005296	24.58	0.000991	0.00005146	23.89	0.000934
696.3	0.00004301	29.95	0.000996	0.00004151	28.90	0.000924
928.3	0.00003711	34.45	0.001001	0.00003561	33.0	0.000919
417.0	0.00005595	23.33	0.000990	0.00005445	22.71	0.000936
374.0	0.00003909	32.60	0.000992	0.00003759	31.35	0.000915
			0.000992			0.000928

Die Werthe von k' , A' und K' sind durch den Abzug der Leitfähigkeit des Wassers 0.00000150 corrigirt. Rothmund fand für die von Willstätter aus Hydroecgonidin dargestellte Säure folgende Zahlen:

v	A'	K'
256	16.88	0.000829
512	23.58	0.000825
1024	33.17	0.000836
		0.000830

Der Unterschied zwischen der von Rothmund und der von mir gefundenen Constanten beträgt fast 16 pCt. des grösseren Werthes. Da die Identität beider Säuren auf chemischem Wege bewiesen worden ist¹⁾, muss das eine Präparat eine fremde Beimengung gehabt haben.

Meine beiden Versuchsreihen mit der Säure sind ein gutes Beispiel dafür, dass man beim Bestimmen von Affinitätsconstanten einen kleineren Fehler macht, wenn man das beobachtete Leitvermögen uncorrectirt in Rechnung setzt, als wenn man das Leitvermögen des Wassers in Abzug bringt — vorausgesetzt, dass man gutes Wasser benutzt, dessen geringe Leitfähigkeit von etwas gelöster Kohlensäure,

¹⁾ Braren und Buchner, diese Berichte 33, 689—691.

nicht von Ammoniak oder Glasbestandtheilen herrührt. Bei der Δ_1 -Säure ist die grösste Abweichung der Constanten vom Mittelwerth ohne Correction 10 pCt., mit der Correction hingegen 16 pCt.; in der zweiten Versuchsreihe sind die Constanten im einen Fall fast identisch, im anderen Fall differiren sie um 23 pCt.

4. Δ_2 -Cycloheptencarbonsäure, $C_7H_{11}.COOH$.

(3 Lösungen.)

v	k	A	K
63.87	0.0002402	15.34	0.002731
127.7	0.0001679	21.44	0.002715
191.6	0.0001359	26.04	0.002704
255.5	0.0001172	29.94	0.002711
			0.002715
			(corrigirt 0.00267)
118.1	0.0001731	20.44	0.002660
236.2	0.0001215	28.70	0.002685
354.3	0.00009812	34.86	0.002673
472.4	0.00008449	39.91	0.002683
			0.002675
			(corrigirt 0.00260)
63.78	0.0002346	14.96	0.002599
127.6	0.0001647	21.01	0.002606
191.3	0.0001337	25.58	0.002611
255.1	0.0001151	29.36	0.002607
			0.002606
			(corrigirt 0.00255)

Die Δ_2 -Cycloheptencarbonsäure scheint beim Stehen eine chemische Veränderung zu erleiden; in 4 Tagen war das Leitvermögen um 2 pCt. heruntergegangen (Lösung 1 und Lösung 3). Somit ist der erste grösste Werth der Affinitätsconstante der wahrscheinlichste. — Da die Constanten jeder einzelnen Versuchsreihe keinen »Gang« zeigen, scheint es, dass die Umsetzung durch die Verdünnung nicht beschleunigt wird und dass das Reactionsproduct ein Nichtelektrolyt oder ein sehr schwacher Elektrolyt ist.

II. chemisches Institut Berlin.

¹⁾ Mittel zweier Versuchsreihen:

k	A	K
0.0001645	20.99	0.002601
0.0001648	21.09	0.002611