

werden. Die weißen Krystalle wurden abgenutzt und getrocknet. Ihr Schmelzpunkt war 109—110°.

Ber. für obiges Salz: N 3.99. Gef. N 3.66.

Weitere Versuche, Salze des Mono-*o*-kresolesters mit Chinin, Pyridin, Piperidin, Chinolin oder Hydrazinhydrat herzustellen, waren erfolglos. Dasselbe negative Resultat hatten die Versuche, das Anilid des Mono-*o*-kresolesters darzustellen.

Beim Kochen des Esters mit Anilin wurde der Kresolrest abgespalten und Campheranilsäure (Schmp. 204°) gebildet:

0.1120 g Sbst.: 0.2858 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.1499 g Sbst.: 6.85 ccm N (25°, 759 mm).

C₈H₁₄(COOH)(CO.NH.C₆H₅). Ber. C 69.77, H 7.71, N 5.10.

Gef. » 69.59, » 7.60, » 5.07.

167. H. Thoms und G. K. W. Zehrfeld: Die Ermittlung von Spaltungen organisch-saurer Salze in wäßrigen Lösungen mit Hilfe von Leitfähigkeitsbestimmungen.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1917; vorgetragen in der Sitzung am 18. Juni 1917 von H. Thoms.)

Die spezifische Leitfähigkeit von Säuren und Salzen wurde zuerst in größerem Umfange durch Kohlrausch¹⁾ untersucht. Hierbei, wie auch bei den weiteren Forschungen durch Ostwald²⁾ und D. Berthelot³⁾, zeigte sich, daß bei allmählich steigendem Zusatz einer Base zu einer starken einwertigen Säure (z. B. Salzsäure) sich die Leitfähigkeit bis zur vollkommenen Absättigung fortgesetzt vermindert, da die leicht beweglichen Ionen H und (OH) infolge Zusammentritts zu fast undissoziiertem Wasser verschwinden, während an ihre Stelle die weniger beweglichen Säure- und Metallionen treten. Ein Überschuß der Base wird dann infolge Auftretens von neuen, stark dissoziierten (OH)-Ionen die Leitfähigkeit wieder steigen lassen, so daß bei einwertigen, starken Säuren der Neutralisationspunkt durch ein Leitfähigkeitsminimum scharf markiert ist. Besonders anschaulich tritt dies bei einer graphischen Darstellung durch die Bildung eines Knickpunktes in der Leitfähigkeitskurve hervor. Neutralisiert man dagegen eine einwertige, schwache, also wenig dissoziierte Säure, so kann das entstehende Salz stärker dissoziiert

¹⁾ W. 26, 225 [1885].

²⁾ Ostwalds Lehrbuch 2 (Teil 1), 726

³⁾ A. ch. [6] 24, 19 [1891].

sein, so daß die Leitfähigkeit fortgesetzt zunimmt. Nach Überschreitung des Neutralisationspunktes findet bei weiterem Zusatz der Base eine weitere Steigerung des Leitvermögens statt, indessen wird der Grad der Zunahme ein anderer werden, so daß auch in diesem Fall der Neutralisationspunkt sich durch einen Knick in der entsprechenden Kurve markiert, indem diese von hier ab eine andere Richtung einschlägt. Ein derartiges Verhalten hat z. B. D. Berthelot¹⁾ bei der Essigsäure feststellen können.

Zweibasische Säuren verhalten sich analog, wenn man sie als bestehend aus zwei einbasischen Säuren auffaßt, wobei dann drei Möglichkeiten eintreten können: die zweibasische Säure verhält sich entweder, als wenn sie zusammengesetzt wäre aus zwei starken einwertigen Säuren (z. B. H_2SO_4) oder aus zwei schwachen (z. B. H_2TeO_4) oder schließlich aus einer starken und einer schwachen Säure (z. B. H_2SO_3). Die Schwefelsäure wird demzufolge ihr Leitfähigkeitsminimum nach vollkommener Absättigung (mit 2 Äquivalenten) erhalten, und es wird die entsprechende Kurve bis zu diesem Punkt fortgesetzt absteigen. Für die Schwefelsäure hat dies W. R. Whiting²⁾, für die Selensäure A. Miolati³⁾ festgestellt. Sind dagegen beide Wasserstoffionen nur wenig dissoziiert, so wird das Verhalten demjenigen schwacher einbasischer Säuren ähnlich sein, nur wird man im allgemeinen in der graphischen Darstellung zwei Richtungsänderungen beobachten können, die der Bildung des sauren und des neutralen Salzes entsprechen. (A. Miolati.)⁴⁾ Die letzte Möglichkeit schließlich, die sich besonders häufig bei organischen Säuren zeigt, ergibt bis zur Bildung des sauren Salzes einen Kurvenabfall; nach Überschreitung dieses Punktes steigt die Kurve wieder bis zur Bildung des Neutralsalzes an, um bei weiterem Alkalizusatz eine veränderte Richtung anzunehmen (vergl. Weinsäure weiter unten). Ähnlich liegen die Verhältnisse bei mehrbasischen Säuren, nur daß im allgemeinen nicht jede Absättigungsstufe sich durch einen besonderen Kurvenknick markiert, sondern vielmehr in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten besondere Stufen bevorzugt erscheinen. D. Berthelot⁵⁾ stellte beispielsweise fest, daß die Absättigung der Phosphorsäure nur zwei Knickpunkte ergibt, und zwar nach Zusatz eines und dann dreier Äquivalente Alkali. Indessen machten sich, wie F. W. Küster, M. Grüters und W. Geibel⁶⁾ bestätigen konnten, hierbei Ungenauigkeiten bemerkbar.

Da die Entstehung des Kurvenknickpunktes von dem rechtzeitigen Eintritt sekundärer Reaktionen, wie sie bei der Titration

1) loc. cit.

2) Ph. Ch. 20, 45.

3) Z. a. Ch. 22, 452.

4) loc. cit.

5) A. ch. [6] 28, 5 [1893].

6) Z. a. Ch. 42, 227.

von Säuren durch Verwendung von Indicatoren Voraussetzung sind, unabhängig ist, und da andererseits Indicatoren erst dann ansprechen, wenn bereits ein geringer Überschuß der Titrationslösung zugesetzt wurde, und weiterhin der Farbumschlag des Indicators in bereits stark tingierten Lösungen sehr schwer erkennbar ist, so schlug Küster¹⁾ die Heranziehung von Leitfähigkeitsbestimmungen zur genauen Ermittlung des Neutralisationspunktes vor und zeigte später²⁾ an vielen Beispielen die praktische Verwendbarkeit seines Vorschlags. Nur bei einigen schwächeren Säuren (Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure) schien die Methode dadurch unbrauchbar zu sein, daß sich der Kurvenknick viel zu früh einstellte. Erst dadurch, daß Küster nicht das Alkali zur Säure, sondern umgekehrt die Säure zum Alkali zusetzte, erhielt er auch in diesen Fällen richtige Resultate. Er erklärt dies damit, daß »beim Zusatz von Lauge zur Säure weniger die schnellen Wasserstoffionen durch die langsameren Natriumionen ersetzt werden, als vielmehr Ionen der Salze für die ungespaltenen Säuremolekeln auftreten«.

Diese Unregelmäßigkeiten des Leitvermögens können aber auch die Folge einer Neugruppierung der vorhandenen Ionen sein, wodurch unter geeigneten Bedingungen neue chemische Verbindungen entstehen.

Gelegenheit zum Studium dieser Vorgänge bot uns das bereits durch die Literatur bekannte³⁾ und durch das von dem einen von uns (Th.) gemeinsam mit P. Runze⁴⁾ weiter untersuchte, bemerkenswerte chemische Verhalten der *d*-Camphersäure. Sättigt man eine wäßrige Lösung dieser zweibasischen Säure mit einer nur zur Bildung des sauren Salzes ausreichenden Menge Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat ab und schüttelt diese Lösung mit Äther aus, so hinterläßt dieser nach dem Eindampfen einen ungefähr die Hälfte der in Arbeit genommenen Menge entsprechenden Rückstand an Camphersäure. Diese Beobachtung könnte den Schluß rechtfertigen, daß ein saures Natriumsalz der *d*-Camphersäure überhaupt nicht existenzfähig ist. Auch Jungfleisch und Landrieu⁵⁾ beobachteten beim freiwilligen Verdunsten einer derartigen wäßrigen Lösung zuerst die Ausscheidung von Krystallen reiner Camphersäure und dann nacheinander die Entstehung von Krystallen, bei denen auf 1 Natriumatom vier, zwei und eine Molekel Camphersäure sich berechnen lassen, während die Mutterlauge schließlich nur neutrales Natriumcamphorat enthält.

1) Z. a. Ch. 35, 454. 2) Z. a. Ch. 42, 225.

3) E. Jungfleisch und Ph. Landrieu, C. r. 157, 826 und 158, 445 ff.

4) s. die voranstehende Arbeit von Thoms und Runze.

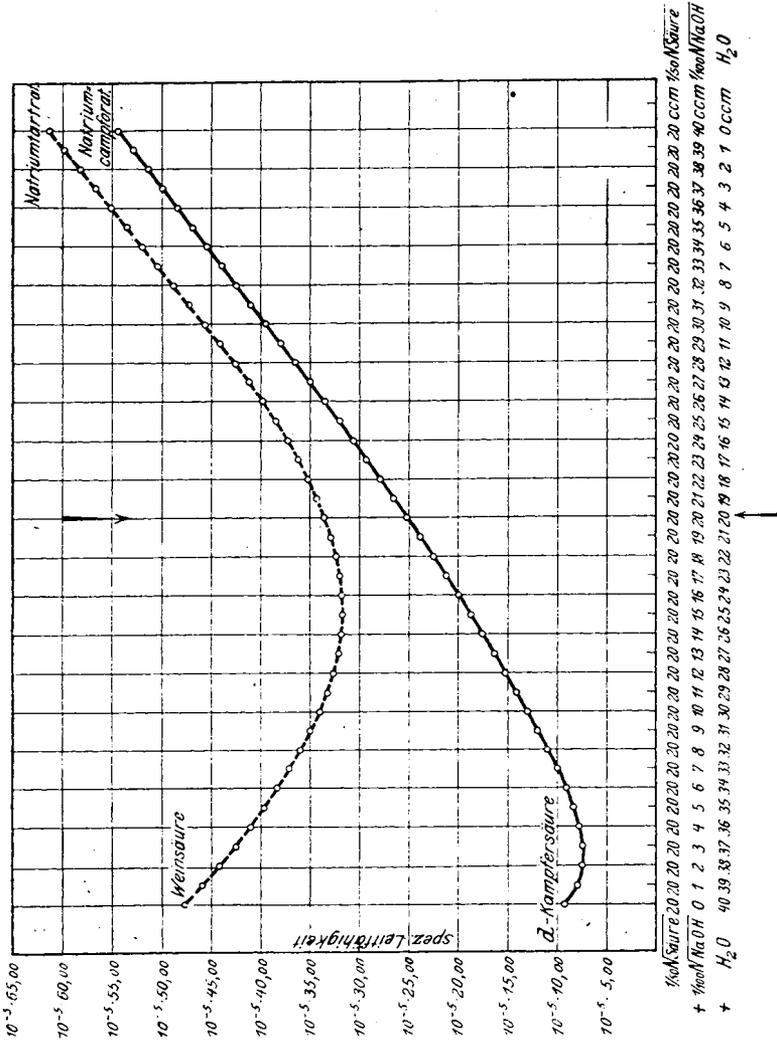
5) loc. cit.

Wir versuchten nun, den Absättigungsprozeß auf physikalischer Grundlage durch Feststellung der Leitfähigkeit zu verfolgen. Diese Untersuchung wurde in der Weise durchgeführt, daß in einem Arrheniusschen Gefäß für Leitfähigkeitsbestimmungen, dessen Kapazität mit Hilfe von $^{11}/_{50}$ -KCl-Lösung festgestellt worden war, der Widerstand einer bei sämtlichen Bestimmungen gleichen Gesamtmenge (60 ccm) einer Lösung von *d*-Camphersäure mit wechselndem Zusatz von Natriumhydroxydlösung ermittelt wurde. Verwendung fand hierzu eine $^{11}/_{50}$ -*d*-Camphersäure und eine $^{11}/_{100}$ -Natronlauge, die mit »Leitfähigkeitswasser« bereitet waren. Auch zur Auffüllung auf 60 ccm wurde »Leitfähigkeitswasser« benutzt. Zur Absättigung von 20 ccm $^{11}/_{50}$ -Camphersäure wurden dann gebraucht:

zwecks Bildung des Natriumbicamphorats 20 ccm $^{11}/_{100}$ -NaOH und
zur Bildung des Natriumcamphorats . . . 40 ccm $^{11}/_{100}$ -NaOH.

Das Leitfähigkeitsgefäß, dessen Platinelektroden nach je 3 Bestimmungen eine Neuplatinierung erfuhren, wurde nun zu jeder Bestimmung mit 20 ccm $^{11}/_{50}$ -*d*-Camphersäure beschickt, der von 0—40 ccm um je 1 ccm steigende Mengen von $^{11}/_{100}$ Natronlauge zugesetzt und mit Wasser zu 60 ccm ergänzt wurden. Die Widerstandsbestimmung, die in der Anordnung der Wheatstoneschen Messbrücke (Walzenbrücke) mit Wechselstrom hoher Frequenz, aber sehr geringer Intensität vorgenommen wurde, fand bei einer nur um einige hundertstel Grad (max. $\pm \text{}^3/_{100}^\circ$) von 20.00° abweichenden Temperatur ca. 1 Stunde nach Herstellung der Mischung statt, wobei nach vorhergegangener roher Widerstandsbestimmung zur Erzielung möglichst genauer absoluter Werte die Vergleichswiderstände so oft geändert wurden, bis sie mit den berechneten um $\pm 1^\Omega$ übereinstimmten. Die so aus dem Verhältnis der Meßdrahtabschnitte berechneten absoluten Widerstände wurden sodann unter Berücksichtigung der Kapazität des Gefäßes auf Leitfähigkeit umgerechnet, auf Millimeterpapier eingetragen und schließlich zu einer Kurve verbunden. Diese Kurve kennzeichnet also durch ihren Verlauf das jeweilige Leitvermögen der bei allmählicher Absättigung ein und derselben Menge Camphersäure entstehenden Natriumverbindungen, beziehungsweise unter Voraussetzung mehrerer Verbindungen nebeneinander deren Leitfähigkeitssumme. Da nun, wie oben erwähnt, in einer derartigen Lösung neben der schlecht leitenden freien Camphersäure sich das verhältnismäßig gut leitende, neutrale Natriumcamphorat zu bilden vermag, so zeigt dementsprechend die Kurve nach einem ganz kurzen Abstieg einen fortdauernden erheblichen Anstieg. Aber gerade dieser kurze Abstieg erscheint uns von Wichtigkeit; wird doch durch ihn darauf hingewiesen, daß sich anfangs, wenn auch nur in geringer

Menge, eine Verbindung bildet, die noch schlechter als reine Camphersäure leitet, und die in Parallele mit dem Absättigungsschemismus bei



anderen Säuren nur das gesuchte saure camphersaure Natrium sein kann.

Bei der Weinsäure bildet sich nach Absättigung mit 1 Natriumäquivalent Natriumbitartrat, mit 2 Äquivalenten neutrales Tartrat. Dementsprechend mußte eine analog aufgestellte Kurve bis zur Bildung des Bitartrats absteigen und nach Überschreitung dieses

Punktes wieder ansteigen. Die Richtigkeit dieser Folgerung beweist die von uns daraufhin aufgestellte und vorstehend wiedergegebene Kurve, bei der der Knickpunkt aber auch nicht genau auf der 20+20+20-Abszisse, sondern bereits etwas früher, also nach links verschoben erscheint.

Die Ursache dieser Abweichungen wurde bisher lediglich durch eine stärkere Dissoziation der entstehenden Verbindungen erklärt. Unsere bei der Campher- und Weinsäure gemachten Beobachtungen sprechen aber dafür, daß nicht eine stärkere Dissoziation die Abweichungen bedingt, sondern daß diese die Folge von Neugruppierungen der Ionen sind.

Außer den Umlagerungsprodukten befanden sich in der Lösung auch noch ungespaltene Ausgangsverbindungen. Die Menge der durch die Spaltung gebildeten neuen Verbindungen hängt vor allem von der Konzentration der Lösung ab. Nimmt man nämlich die Bestimmung der Leitfähigkeitskurve der Camphersäure in immer konzentrierteren Lösungen vor, so kann man feststellen, daß der charakteristische Kurvenknick immer weiter nach rechts rückt und sich der Mittelabszisse (20+20+20) mehr nähert, dementsprechend also eine Abnahme der Menge des anwesenden Wassers eine Zunahme der Natriumbicamphorat-Bildung zur Folge hat. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen, sättigten wir eine bestimmte Menge Camphersäure mit nur einem Natriumäquivalent ab, so daß der Theorie nach ausschließlich Natriumbicamphorat entstehen mußte, dampften diese Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein und erhielten ein weißes, nicht hygroskopisches Salz, das nach sorgfältigem Zerreiben und mehrtägigem Trocknen im Vakuum-Exsiccator (über CaCl_2) mit wasserfreiem Äther im Soxhlet extrahiert wurde. Selbst durch zehnstündige Extraktion vermochte der Äther kaum Spuren herauszulösen. Das erhaltene Salz enthielt also keine freie Camphersäure, da sich diese, wie wir durch einen Kontrollversuch ermitteln konnten, in der angegebenen Weise vollständig hätte extrahieren lassen. Wurde nun eine gewogene Menge dieses Natriumbicamphorats wieder in Wasser gelöst und dieses mit Äther ausgeschüttelt, so hinterließ dieser nach dem Abdampfen einen fast der Hälfte der in Arbeit genommenen Menge entsprechenden Rückstand an Camphersäure. Hierdurch war also der Beweis erbracht, daß lediglich eine weitgehende Spaltung des sauren Salzes, wie sie bereits Jungfleisch und Landrieu¹⁾ angenommen hatten, als Ursache dieser unerwarteten Erscheinung in Betracht kam. Da nun nicht nur bei der Camphersäure, sondern, wenn auch in weit schwächerem

¹⁾ loc. cit.

Maße, sich in den beigegebenen Kurven bei der Weinsäure eine Verschiebung des charakteristischen Knickpunktes nach links zeigt, so muß auch hier in wäßriger Lösung eine analoge Spaltung angenommen werden. In Einklang damit steht, daß abgespaltene freie Säure in besonderen Fällen, wie bei der Camphersäure, durch ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel isoliert werden kann.

Wenn bei den Leitfähigkeitsbestimmungen anderer organischer Säuren von verschiedenen Forschern hinsichtlich Eintretens des Knickpunktes Unregelmäßigkeiten beobachtet worden sind, so lassen sich diese vielleicht ebenfalls durch die Annahme eingetretener Umgruppierungen der Ionen zu neuen Stoffen erklären.

In vorliegender Arbeit konnten wir also zeigen, daß die unter vorbeschriebenen Bedingungen hergestellten Leitfähigkeitskurven die Möglichkeit bieten, die Existenz eines sauren Salzes, wie z. B. der Camphersäure und Weinsäure, in ihren Lösungen zu ermitteln und die relative Größe einer entstandenen Spaltung in einem bestimmten Lösungsverhältnis (als Abstand des ermittelten Knickpunktes vom theoretisch erwarteten) festzustellen.

Nur durch vollständige Beseitigung des die Spaltung bewirkenden Wassers läßt sich das saure Salz erhalten.

Der Vorgang, bei welchem Wasser spaltend auf einen gelösten Stoff einwirkt, indem sich den Spaltungsprodukten die spaltenden Wasserionen anlagern, pflegt man allgemein als »hydrolytische Spaltung« zu bezeichnen. Man wird in gewissem Sinne auch bei den vorstehend behandelten Vorgängen von »hydrolytischen Spaltungen« sprechen dürfen, ohne damit die Identität beider Erscheinungen behaupten zu wollen.

168. H. Thoms und Th. Sabalitschka: Über die Spaltung saurer Salze in Neutralsalze und freie Säuren in wäßrigen Lösungen.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1917; vorgetragen in der Sitzung am 18. Juni 1917 von H. Thoms.)

In den voranstehenden Mitteilungen des einen von uns (Th.) mit Runze und Zehrfeld ist ausgeführt worden, daß sich aus der wäßrigen Lösung des sauren Natriumsalzes der *d*-Camphersäure nahezu die Hälfte der letzteren mit Äther ausschütteln läßt. Wir konnten nun feststellen, daß auch aus den wäßrigen Lösungen der sauren Natriumsalze der 1-Isocamphersäure, sowie der Phthalsäure und