

hängige Bildung einer Enolform der Mandelsäure eingetreten ist. Dieser Befund entspricht ganz den Verhältnissen beim Aceton¹⁾, wo auch erst unter dem Einfluss der alkalischen Reaktion eine Enolisierung und damit Bildung von austauschfähigen Wasserstoffatomen eintritt, während in neutralen Lösungen die Wasserstoffatome des Acetons nicht austauschen²⁾.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

130. Zur Kenntnis der Phenyl-*d*₅-carbonsäure

von H. Erlenmeyer und A. Epprecht.

(25. VIII. 36.)

Wie wir in einer vorangegangenen Arbeit mitteilten³⁾, lässt sich, ausgehend von Phenyl-*d*₅-magnesiumbromid, leicht die Phenyl-*d*₅-carbonsäure herstellen. Wir hatten bereits einige Eigenschaften dieser Säure bestimmt und wollen nunmehr in vorliegender Arbeit über die Messung der molaren Verbrennungswärme und des Normalaciditätspotentials der Säure berichten⁴⁾.

Die Phenyl-*d*₅-carbonsäure wurde zur Reinigung aus Wasser umkrystallisiert, im Hochvakuum sublimiert, aus Petroläther umkrystallisiert und abschliessend nochmals im Hochvakuum sublimiert.

Die Verbrennung wurde in einer normalen Kalorimeterbombe ausgeführt, deren Wasserwert mit Hilfe reiner Benzoessäure mit bekannter Verbrennungswärme bestimmt wurde. Die Temperaturablesung geschah mit Hilfe eines auf 0,02⁰ geeichten Thermometers, welches bei Anwendung einer Lupe noch Ablesungen bis zu 0,005⁰ zulässt. Die Berechnung der Resultate erfolgt nach der Formel:

$$Q = \frac{(W + a) \cdot \Delta t - 20}{g}$$

¹⁾ Literatur siehe *A. Farkas*, loc. cit., S. 199.

²⁾ Dass bei sehr langem Erhitzen oder anderen extremen Bedingungen auch in sauren Lösungen verschiedener Verbindungen ein unerwarteter, vermutlich auf Enolbildung beruhender Wasserstoffaustausch stattfinden kann, zeigen die Versuche von *W. F. K. Wynne-Jones*, Chem. Rev. 17, 122 (1935), und *A. Dadiou* und *W. Engler*, Naturw. 24, 318 (1936).

³⁾ *H. Erlenmeyer*, *H. Lobeck* und *A. Epprecht*, Helv. 19, 793 (1936).

⁴⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle danken: Herrn Prof. *A. L. Bernoulli* für die Erlaubnis, eine Kalorimeterbombe der Physikalisch-chemischen Anstalt zu benutzen, Herrn Prof. *G. Schwarzenbach*, Zürich, mit dessen Apparat wir die potentiometrischen Messungen ausführen durften, und Herrn Dr. *K. Wieland*, Basel, der uns aus optischen Daten den Verbrennungswert für Deuterium errechnete.

- wobei: Q = Verbrennungswärme von 1 Gramm Substanz.
 W = Wassermenge, von der die Bombe umspült wird.
 a = Wasserwert von Bombe + Kalorimeter + Rührer + Thermometer.
 Δt = Temperaturerhöhung bei der Verbrennung.
 g = Eingewogene Menge Substanz in Gramm.

Der Subtrahend 20 trägt der Verbrennungswärme des Zünddrahtes Rechnung.

Um beim Abbrennen ein Zerstäuben und eine damit unvollständige Verbrennung der Substanz zu umgehen, wurde diese in Pillen von ca. 0,5 g gepresst.

A. Bestimmung von a :

Die Verbrennungswärme von ein Gramm gewöhnlicher Benzoesäure beträgt 6323 cal.₁₅/g.

	$g =$	$W =$	$\Delta t =$	$a =$
1.	0,5148 g	1961 g	1,395°	386
2.	0,4970	1952	1,350°	390
3.	0,4931	1948	1,345°	385

Für a wird das Mittel: $a = 387$ genommen.

B. Bestimmung von Q für Phenyl- d_5 -carbonsäure:

	$g =$	$W =$	$\Delta t =$	$Q =$
1.	0,49673 g	1946 g	1,285°	5995 ± 10 cal.
2.	0,46740	1936	1,215°	5995 ± 10 cal.

Hieraus berechnet sich die molare Verbrennungswärme der Phenyl- d_5 -carbonsäure bei 15° zu 761,380 ± 1 kcal., während der Wert für Benzoesäure 771,400 kcal. beträgt.

Aus den molaren Verbrennungswärmen lassen sich die Bildungswärmen der Säuren aus den Elementen berechnen.

a) Benzoesäure:

7 Grammatome Kohlenstoff	659,9 kcal.	
3 Mol Wasserstoff	202,5 kcal.	
		————— (+)
		862,4 kcal.
Molare Verbrennungswärme	771,4 kcal.	
		————— (-)
Bildungswärme aus den Elementen	+91,0 kcal.	

b) Phenyl-*d*₅-carbonsäure:

7 Grammatome Kohlenstoff	659,9 kcal.	
2½ Mol Deuterium	173,0 kcal.	
½ Mol Wasserstoff	34,6 kcal.	
	867,5 kcal.	(+)
Molare Verbrennungswärme	761,38 kcal.	
	106,12 kcal.	(-)

Die Differenz der beiden Bildungswärmen aus den Elementen lässt sich auf die Verschiedenheit der C—H- und C—D-Bindung zurückführen. Nach vorliegender Rechnung verteilt sich die Differenz von 15,12 kcal. auf 5 C—D-Bindungen und ergibt somit für die einzelne C—D-Bindung ein Mehr an 3,02 kcal. gegenüber der C—H-Bindung.

Für die vergleichende Bestimmung der Normalaciditätspotentiale der Benzoesäure (Index *h*) und der Phenyl-*d*₅-carbonsäure (Index *d*) wurden die Ketten gemessen:

Chinhydrone . . .	0,00770 (Säure) _d 0,00367 Salz in H ₂ O	KCl ges.	Hg ₂ Cl ₂ , Hg
-------------------	---	----------	--------------------------------------

und

Chinhydrone . . .	0,00775 (Säure) _h 0,00364 Salz in H ₂ O	KCl ges.	Hg ₂ Cl ₂ , Hg
-------------------	---	----------	--------------------------------------

Die Alkalikonzentration wurde in beiden Fällen annähernd gleich gehalten, um mit entsprechenden Aktivitäten zu arbeiten.

Aus den Ergebnissen der Messung obiger Ketten lassen sich die Normalaciditätspotentiale berechnen und aus der Differenz der letzteren durch Überführung in die p_H-Skala könnte ein vorhandener Unterschied der Dissoziationskonstanten angegeben werden.

Das Normalaciditätspotential¹⁾ ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\epsilon_{ac} = \epsilon - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \log \frac{(\text{Säure})}{(\text{Salz})}$$

wobei ϵ sich aus dem gemessenen Potential E , korrigiert um das Potential der Chinhydronelektrode gegenüber der gesättigten Kalomel­elektrode bei der herrschenden Temperatur, ergibt. Letztere Korrektur haben wir nicht angebracht, da beide Messungen gleichzeitig, mit ein und derselben Kalomelektrode ausgeführt wurden und sie deshalb in beide Ergebnisse mit demselben Wert (= A) eingeht.

¹⁾ G. Schwarzenbach, Helv. 13, 875 (1930).

Dann erhalten wir zur Berechnung, wenn noch für $\frac{R \cdot T}{F}$ bei 25° der Wert 0,0592 eingesetzt wird:

$$\epsilon_{ac} = A - E - 0,0592 \cdot \log \frac{(\text{Säure})}{(\text{Salz})}$$

Die Messungen ergaben folgende Werte für E : (in Volt bei 25°).

	Einzelwerte				Mittel
C ₆ H ₅ COOH	-0,2106	-0,2107	-0,2109	-0,2104	-0,2106 ± 0,0003
C ₆ D ₅ COOH	-0,2098	-0,2101	-0,2098	-0,2099	-0,2099 ± 0,0003

Für eine exakte Berechnung müssen wir noch die Aktivität der Lauge berücksichtigen, während die Aktivität der Säure ja gleich ihrer Konzentration ist. Der Aktivitätskoeffizient ergibt sich nach dem *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetz zu:

$$-\log f = q \cdot \sqrt{2 \cdot b}$$

wobei q einen vom Lösungsmittel abhängigen Faktor (für Wasser $q = 0,354$) und b die Konzentration der Lauge bedeuten. Hieraus:

$$f_h = 0,9328$$

$$f_d = 0,9325$$

Für die Benzoesäure gilt nun:

$$\epsilon_{ac} = A + 0,2106 - 0,0592 \cdot \log \frac{0,00411}{0,9328 \cdot 0,00364} = A + 0,2056 \pm 0,0003$$

Für die Phenyl-*d*₅-carbonsäure:

$$\epsilon_{ac} = A + 0,2099 - 0,0592 \cdot \log \frac{0,00403}{0,9325 \cdot 0,00367} = A + 0,2057 \pm 0,0003$$

Die Differenz $(\epsilon_{ac})_d - (\epsilon_{ac})_h = 0,0001$ Volt = 0,1 Millivolt bleibt innerhalb der Messgenauigkeit, so dass wir finden, dass der Aciditätsunterschied, und entsprechend die Dissoziationskonstanten der beiden Säuren, C₆H₅COOH und C₆D₅COOH, innerhalb der Messgenauigkeit übereinstimmen. Die Gleichheit der Werte berechtigt zur Aussage, dass der Ersatz von H-Atomen durch D-Atome in der Benzoesäure keinen nennbaren Einfluss auf die saure Gruppe ausübt.

Folgende Tabelle fasst die bisher ausgeführten vergleichenden Messungen zusammen.

	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ D ₅ COOH
Schmelzpunkt	121,7°	120,9°
Löslichkeit in 100 cm ³ bei 18°	0,28 g	0,34 g
Molare Verbrennungswärme	771,4 kcal.	761,38 kcal.
Bildungswärme aus den Elementen	91,0 kcal.	106,12 kcal.
Normalaciditätspotential - A	205,6 ± 0,3 M.V.	205,7 ± 0,3 M.V.