

# Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren

von

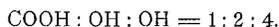
Dr. Josef Hans Süß.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1906.)

Im Anschluß an die von Herrn Prof. Wegscheider ausgeführten Messungen<sup>1</sup> habe ich auf seine Veranlassung die elektrische Leitfähigkeit einer Anzahl im hiesigen Laboratorium dargestellter organischer Säuren und Estersäuren in wässriger Lösung nach der Methode von F. Kohlrausch in der ihr von Ostwald gegebenen Form untersucht. Im folgenden bedeuten  $v$  die Verdünnung in Litern,  $\mu$  die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung  $v$  in reziproken Ohm,  $\mu_\infty$  die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (bei zweibasischen Säuren unter der Voraussetzung, daß nur einwertige Ionen gebildet werden),  $K$  die Affinitätskonstante ( $100 \times$  Dissoziationskonstante).

## 1. *as*-Resorzylsäure $C_6H_3(COOH)(OH)_2$



Diese bereits von Ostwald<sup>2</sup> untersuchte Säure wurde neuerdings gemessen, weil bezüglich der Identität der von Ostwald gemessenen Resorzylsäuren ein Bedenken bestand.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 317 (1902).

<sup>2</sup> Zeitschrift für physik. Chemie, 3, 249 (1889).

<sup>3</sup> Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 134, Anm. 1 (1895).

Die verwendete Probe zeigte bei langsamem Erhitzen den Schmelzpunkt 188 bis 192°.

$$\mu_{\infty} = 378.7$$

<i>v</i> .....	128	256	512	1024
$\mu$ .....	83.94	113.3	148.8	188.5
<i>K</i> .....	0.0493	0.0498	0.0497	0.0482

$$K = 0.0496$$

Meine Zahlen sind etwas niedriger als die von Ostwald gefundenen, ohne aber von ihnen wesentlich abzuweichen. Die erwähnten Bedenken sind also behoben; die Konstante 0.05 (rund) kommt der Säure mit der Stellung 1:2:4 zu. Für diese Säure berechnet sich unter Benutzung der aus den Oxybenzoesäuren abgeleiteten Faktoren<sup>1</sup> die Affinitätskonstante zu 0.049, was mit dem gefundenen Werte sehr gut stimmt.

## 2. Nitroopiansäure.



Das Präparat wurde von Dr. P. v. Rušnow dargestellt.<sup>2</sup>

$$\mu_{\infty} = 375$$

<i>v</i> .....	256	512	1024
$\mu$ .....	10.05	14.26	19.50
<i>K</i> .....	0.000288	0.000294	0.000279

$$K = 0.000291.$$

Eine mögliche Deutung dieser auffällig kleinen Konstante wurde von Wegscheider<sup>3</sup> gegeben.

Eine eine Woche alte Lösung gab um ungefähr 20% höhere Werte der Leitfähigkeit, eine Lösung, die eine Stunde am Wasserbad erhitzt worden war, um 5% höhere Werte. Ob es sich da um eine Alkaliaufnahme aus dem Glas oder um eine

<sup>1</sup> Es wurde hier und im folgenden bei derartigen Rechnungen die von Wegscheider (Monatshefte für Chemie, 23, 290 [1902]) gegebene Zusammenstellung benutzt.

<sup>2</sup> Vergl. Monatshefte für Chemie, 24, 796 (1903).

<sup>3</sup> Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 36, 1541 (1903).

zeitliche Veränderlichkeit der Leitfähigkeit handelt, wird noch untersucht werden.

### 3. 5-Nitro-2-Aldehydbenzoesäure.

Schmelzpunkt 159 bis 160°, dargestellt von Dr. L. v. Kušý.<sup>1</sup>

$$\mu_{\infty} = 378$$

<i>v</i> . . . . .	128	256	512	1024
$\mu$ . . . . .	40·53	55·55	75·75	101·8
<i>K</i> . . . . .	0·01008	0·00988	0·00981	0·00969

$$K = 0·0100^2$$

### 4. 3-Nitro-2-Aldehydbenzoesäure.

Schmelzpunkt 156 bis 157°, dargestellt von Dr. L. v. Kušý.<sup>3</sup>

$$\mu_{\infty} = 378$$

<i>v</i> . . . . .	128	256	512	1024
$\mu$ . . . . .	4·847	6·833	9·696	13·61
<i>K</i> . . . . .	0·000130	0·000130	0·000132	0·000131

$$K = 0·000130^2$$

### 5. Nitrohemipinsäure.



Das Präparat stammte von Dr. P. v. Rušnov, der über die Veresterung dieser Säure gearbeitet hat.<sup>4</sup>

$$\mu_{\infty} = 374$$

<i>v</i> . . .	32	64	128	256	512	1024
$\mu$ . .	205·4	250·3	294·9	335·7	381·2	424·6
<i>K</i> . .	2·09	2·11	2·28	3·07	—	—

$$K = 2·1$$

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 816 (1903).

<sup>2</sup> Vergl. diesbezüglich die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mitteilung von Wegscheider: »Über die Konstitution der *o*-Aldehydsäuren.«

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 820 (1903).

<sup>4</sup> Diese Versuche werden in einiger Zeit veröffentlicht werden.

Die gefundene Konstante ist nur ungefähr halb so groß als die berechnete ( $4 \cdot 12$ ).<sup>1</sup> Ähnliche Abweichungen treten bekanntlich meistens ein, wenn beide *o*-Stellungen zu den Carboxylen besetzt sind.<sup>2</sup>

Entsprechend dem Umstande, daß die Nitrohemipinsäure eine viel stärkere Säure ist als die Hemipinsäure, zeigt die Nitrohemipinsäure schon bei  $\nu = 256$  in beträchtlichem Maße zweibasische Dissoziation,<sup>3</sup> während dies bei der Hemipinsäure bei  $\nu = 1000$  noch nicht zu bemerken ist. Die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe<sup>4</sup> ergibt sich aus den Beobachtungen für  $\nu = 512$  und  $\nu = 1024$  zu  $10^6 s = 208$ , beziehungsweise 218.

### 6. Aminoterephtalsäure.

Das Präparat stammt von Dr. Paul Cahn-Speyer, der die im nachfolgenden erwähnten Abkömmlinge dieser Säure zuerst dargestellt hat und darüber demnächst berichten wird.

$$\begin{array}{rcc} \mu_{\infty} = 377 & & \\ \nu \dots\dots\dots & 512 & 1024 \\ \mu \dots\dots\dots & 115 \cdot 3 & 152 \cdot 3 \\ K \dots\dots\dots & 0 \cdot 0263 & 0 \cdot 0268 \\ & K = 0 \cdot 0265 & \end{array}$$

Die Säure dürfte nur wenig schwächer sein als die Terephtalsäure, deren Konstante auf  $0 \cdot 031$  zu schätzen ist.<sup>5</sup>

### 7. 3-Aminoterephtal-1-Methylestersäure.

Schmelzpunkt  $213^{\circ}$ .

$$\begin{array}{rcc} \mu_{\infty} = 376 & & \\ \nu \dots\dots\dots & 512 & 1024 \\ \mu \dots\dots\dots & 58 \cdot 08 & 79 \cdot 46 \\ K \dots\dots\dots & 0 \cdot 00551 & 0 \cdot 00553 \\ & K = 0 \cdot 00552 & \end{array}$$

<sup>1</sup> Über die Berechnung bei zweibasischen Säuren siehe: Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 303 (1902).

<sup>2</sup> Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 301, 313 (1902).

<sup>3</sup> Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 351 (1902).

<sup>4</sup> Berechnet nach Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 616 (1902).

<sup>5</sup> Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 310 (1902).

Diese Estersäure ist erheblich schwächer als die freie Säure, entsprechend dem Umstande, daß das in *o*-Stellung zur Aminogruppe befindliche Carboxyl unverestert geblieben ist.

### 8. *N*-Methylaminoterephthalsäure.

Schmelzpunkt 277 bis 279°.

$$\mu_{\infty} = 376$$

$\nu$ . . . . .	610	1200
$\mu$ . . . . .	129·98	171·2
$K$ . . . . .	0·0304	0·0317

$$K = 0·030$$

Die Säure ist hinsichtlich der Leitfähigkeit etwas stärker als die Aminoterephthalsäure und ungefähr so stark, als von der Terephthalsäure zu erwarten ist. Ob das geringe Ansteigen der Konstante von Versuchsfehlern, von dem Auftreten der zweiten Dissoziationsstufe oder von dem amphoterem Charakter herrührt, muß dahingestellt bleiben. Sollte der amphotere Charakter keine Rolle spielen, so würde die Gruppe  $\text{NHCH}_3$  weniger positivierend wirken als die  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Das würde nicht ganz ohne Analogie dastehen. Denn auch die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe wirkt in manchen Stellungen kräftiger negativierend als die OH-Gruppe.<sup>1</sup>

### 9. Acetaminoterephthalsäure.

Schmelzpunkt 355°.

$$\mu_{\infty} = 375$$

$\nu$ . . . . .	600	700	1200	1400
$\mu$ . . . . .	197·7	207·8	248·5	259·7
$K$ . . . . .	0·0980	0·0984	0·109	0·111

$$K = 0·098$$

Dieser Wert von  $K$  kann etwas zu hoch sein. Denn aus dem Gang der Konstanten ist zu schließen, daß die zweibasische

<sup>1</sup> Vergl. die Faktorentabelle bei Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 290 (1902).

Dissoziation schon bei den kleinsten untersuchten Verdünnungen nicht ganz zu vernachlässigen ist.

### 10. 3-Acetaminoterephtal-1-Methylestersäure.

Schmelzpunkt 163°.

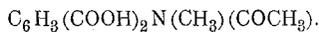
$$\mu_{\infty} = 374 \cdot 4$$

$v$ .....	700	1400
$\mu$ .....	187·7	229·4
$K$ .....	0·0719	0·0692

$$K = 0 \cdot 07$$

Ich gebe die Messung mit Vorbehalt, weil das verwendete Präparat nicht ganz rein war.

### 11. Acetylmethylaminoterephtalsäure



Schmelzpunkt 255°.

$$\mu_{\infty} = 374 \cdot 4$$

$v$ .....	700	1400
$\mu$ .....	223·5	280·4
$K$ .....	0·126	0·160

$$K < 0 \cdot 126$$

Wie die Methylaminoterephtalsäure eine höhere Konstante hat als die Aminoterephtalsäure, so ist auch die Methylacetaminoterephtalsäure eine stärkere Säure als die Acetaminoterephtalsäure. Bei dieser starken Säure ist ein erhebliches Hervortreten des amphoterer Charakters unwahrscheinlich; man muß daher wohl annehmen, daß die Methylierung aus Stickstoff negativierend gewirkt hat. Die zweite Dissoziationsstufe macht sich stark bemerklich.

### 12. Homophtalsäure.

Diese Säure und ihre im folgenden behandelten Abkömmlinge stammen von Dr. A. Glogau.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vergl. Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 916, 936 (1903).

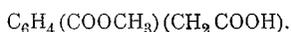
$$\mu_{\infty} = 376 \cdot 5$$

$v$ . . . . .	256	512	1024
$\mu$ . . . . .	74·50	100·5	132·6
$K$ . . . . .	0·0191	0·0190	0·0187

$$K = 0 \cdot 0190$$

Eine Berechnung der Konstante auf Grund der Formel ist nicht möglich. Einen unteren Grenzwert kann man aber auf Grund folgender Erwägung gewinnen. Entfernter stehende Gruppen haben nur geringen Einfluß auf die Affinitätskonstante. Der Eintritt der Nitrogruppe in die Phenylgruppe der Phenylglykolsäure oder Phenylpropionsäure verdoppelt ungefähr die Konstante,<sup>1</sup> während die Nitrogruppe in der Benzoesäure die Konstante mindestens auf das 5·75fache erhöht. Demgemäß wird man eine etwas zu niedrige Konstante für die Homophtalsäure bekommen, wenn man annimmt, daß die Gruppe  $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})$  wie die Phenylgruppe und die Gruppe  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  wie die Methylgruppe wirkt. Unter dieser Annahme bekommt man  $K = 0 \cdot 0176$ , also nur wenig kleiner als der gefundene Wert.

### 13. Homophtal- $\alpha$ -Methylestersäure



Schmelzpunkt 143 bis 145°.

$$\mu_{\infty} = 375 \cdot 3$$

$v$ . . . . .	512	1024
$\mu$ . . . . .	51·90	71·23
$K$ . . . . .	0·00434	0·00434

$$K = 0 \cdot 00434$$

Man sollte erwarten, daß die Konstante etwas größer ist als die der Phenylessigsäure (0·00556),<sup>2</sup> während sie in der Tat kleiner ist.

<sup>1</sup> Vergl. Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 185, 280 (1889). — Vergl. auch die Beobachtungen dieses Autors an den hydroxylierten Zimtsäuren (a. a. O. p. 277).

<sup>2</sup> Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 270 (1889).



**15. Homophtal-*a*-Äthylestersäure.**

Schmelzpunkt 111 bis 113°.

$$\mu_{\infty} = 374 \cdot 6$$

$\nu$ .....	512	1024
$\mu$ .....	53.41	71.85
$K$ .....	0.00463	0.00444

$$K = 0.0046$$

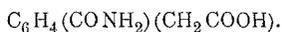
**16. Homophtal-*b*-Äthylestersäure.**

Schmelzpunkt 107°.

$$\mu_{\infty} = 374 \cdot 6$$

$\nu$ .....	256	512	1024
$\mu$ .....	47.12	64.75	87.28
$K$ .....	0.00708	0.00706	0.00691

$$K = 0.00708$$

**17. Benzol-1-Carbonsäureamid-2-Methylcarbonsäure**

$$\mu_{\infty} = 376$$

$\nu$ .....	512	1024
$\mu$ .....	55.6	75.7
$K$ .....	0.00501	0.00496

$$K = 0.0050$$

**18. Phenylacetamid-*o*-Carbonsäure**

$$\mu_{\infty} = 376$$

$\nu$ .....	256	512	1024
$\mu$ .....	52.70	70.98	93.70
$K$ .....	0.00893	0.00858	0.00808

$$K = 0.0089$$

Wie die vorstehenden Zahlen lehren, sind die beiden Halbamide der Homophtalsäure stärkere Säuren als die zugehörigen Estersäuren, zeigen aber dieselbe Reihenfolge wie letztere. Es wäre voreilig, daraus schließen zu wollen, daß die  $\text{CO-NH}_2$ -Gruppe stärker negativiert als die  $\text{COOCH}_3$ -Gruppe, da die Affinitätskonstanten der Estersäuren offenbar anormal sind.

### 19. Phtalonsäure.

Auch diese Säure und ihre Estersäure wurden von Dr. A. Glogau dargestellt.<sup>1</sup>

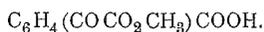
$$\mu_{\infty} = 377$$

$\nu$ . . . . .	128	256	512	1024
$\mu$ . . . . .	293·6	321·0	336·4	348·3
$K$ . . . . .	2·14	1·91	1·44	1·10

$$K = 2·1?$$

Die Phtalonsäure verhält sich genau wie die Brenztraubensäure.<sup>2</sup> Sie ist eine ungewöhnlich starke Säure und gibt mit der Verdünnung stark fallende Konstanten. Die Stärke der beiden Säuren muß als eine Besonderheit der Atomgruppierung  $\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{COOH}$  betrachtet werden. Was das Fallen der Konstante betrifft, so halte ich es mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit der beiden Säuren für das wahrscheinlichste, daß das Fallen durch eine Zersetzung im Widerstandsgefäße hervorgerufen wird; daher betrachte ich den ersten Wert der Konstante als der Wahrheit am nächsten kommend.

### 20. Phtalonmethylestersäure



Ich habe zwei Proben untersucht; die eine (*A*) war durch Halbverseifung des Neutralesters, die andere (*B*) durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol gewonnen worden.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 921 (1903); 25, 391 (1904).

<sup>2</sup> Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 192 (1889). — Vergl. auch die Messungen von Bader an der Phenylglyoxylsäure (ebendort, 6, 313 [1890]).

$$\mu_{\infty} = 375.7$$

A.						
<i>v</i> ...	256	512	1024		512	1024
$\mu$ ...	66.08	86.80	113.4		88.74	116.3
<i>K</i> ..	0.0147	0.0136	0.0128		0.0143	0.0136
B.						
$\mu$ ...	—	92.76	119.3		93.10	119.7
<i>K</i> ..	—	0.0158	0.0144		0.0159	0.0146

$K = 0.015$

Die einzelnen Versuchsreihen stimmen nicht besonders überein; auch zeigt sich ein Gang der Konstanten. Beides dürfte von der Leichtverseifbarkeit der Estersäure, zum Teil vielleicht auch von geringer Unreinheit der Präparate herrühren. Jedenfalls liegt kein genügender Grund vor, die Identität der beiden Präparate in Zweifel zu ziehen.

Die Konstante ist verhältnismäßig klein; die einigermaßen ähnlich konstituierte Phtalmethylestersäure hat z. B. eine mehr als viermal so große Konstante (0.0656). Jedenfalls weicht die Phtalonestersäure von der Phtalonsäure sehr stark ab; das ist begreiflich, da die Eigenschaften der Phtalonsäure in erster Linie durch die Gruppe  $-\text{COCOOH}$  bedingt sind und diese in der Estersäure verestert ist.

## 21. Phenylitakonsäure



Die Säure wurde von Dr. J. Hecht dargestellt.<sup>1</sup>

$$\mu_{\infty} = 375$$

<i>v</i> .....	128	256	512	1024
$\mu$ .....	46.40	63.87	86.70	115.6
<i>K</i> .....	0.0137	0.0137	0.0136	0.0134

$$K = 0.0137$$

<sup>1</sup> Vergl. Monatshefte für Chemie, 24, 367 (1903).

Die Säure ist etwas schwächer als die Phenylbernsteinsäure, an der Wegscheider<sup>1</sup>  $K = 0.0160$  gefunden hat. Die zweibasische Dissoziation ist nicht merklich.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 414 (1903). — Auf Veranlassung des Herrn Prof. Wegscheider habe ich die Phenylbernsteinsäure neuerdings gemessen, da das damals verwendete Wasser nicht besonders gut war, habe aber nur unwesentlich höhere Werte gefunden ( $K = 0.0164$ ). Für die ebenfalls bereits von Wegscheider gemessene Phenylbernstein-*b*-Methylestersäure fand ich bei  $\nu = 512-2048$ ,  $K = 0.0115-0.0108$ .

---