

# Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen

## I. Mitteilung

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Hieronymus v. Airoldi, Mara Eckmann, Herbert Evers,  
Hermann Halbensteiner, Fritz Pfaff und Benno Pirnat

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 24 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1926)

Die Salzbildung organischer Säuren mit Basen wurde von Robert Kremann mit G. Weber und K. Zechner<sup>1</sup> mit Hilfe der thermischen Analyse systematisch untersucht. Diese Arbeiten geben Auskunft, ob und in welchem Verhältnis die Komponenten der untersuchten Systeme bei einer ganz bestimmten Temperatur, die dem Erstarrungspunkt der jeweilig untersuchten Schmelze entspricht, zu einer Verbindung zusammentreten oder nicht. Ob diese Verbindungen auch bei anderen Temperaturen oder in Lösung bestehen, ist durch diese Untersuchungen im allgemeinen nicht zu beantworten.

Die Frage, wie sich diese Stoffe nebeneinander in Lösung verhalten, erfuhr bis jetzt trotz ihrer Wichtigkeit keine durchgreifende Bearbeitung. So konnte ich im Anschluß an die erwähnten Untersuchungen von R. Kremann die Verbindungsbildung organischer Basen und Säuren in Lösung mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen studieren.

Die theoretische Grundlage dieser Arbeit bildet die Erwägung, daß den schwachen Basen und Säuren in Lösung nur eine geringe elektrolytische Dissoziation eigen ist und sie daher schlechte Stromleiter sind, während den Lösungen ihrer Salze auf Grund einer weitergehenden elektrolytischen Spaltung die Fähigkeit, den elektrischen Strom besser zu leiten, zukommt.

Diese Verhältnisse sind für wässrige Lösungen gründlich untersucht, sie haben aber auch für nichtwässrige Lösungen vielfache Bestätigung gefunden. Obwohl bei Ersatz des Wassers durch andere Lösungsmittel der Dissoziationsgrad der darin gelösten Stoffe in verschiedenem Maße geändert wird,<sup>2</sup> konnte im folgenden, wie die Messungen ergaben, durchwegs absoluter Äthylalkohol verwendet werden, da ihm neben seinem allgemeinen Lösungsvermögen

<sup>1</sup> R. Kremann, G. Weber und K. Zechner. *Monatsh. f. Chem.* 46, 193, 1925.

<sup>2</sup> Schall, *Zeitschr. f. phys. Chemie*, 14, 701, 1894.

auch eine verhältnismäßig große Dielektrizitätskonstante zukommt; hingegen blieben diese Untersuchungen auf schwache Säuren und ebensolche Basen beschränkt.

Auf die Reinigung des Alkohols wurde besonders gesehen. Nach A. C. S. Snethlage<sup>1</sup> verringert sich der elektrolytische Widerstand schwacher Säuren und wahrscheinlich auch der Basen in absolutem Alkohol bei Zusatz von steigenden Mengen Wassers erst bedeutend und dann langsam. Eigene mit H. Evers ausgeführte Untersuchungen ergaben etwas abweichende Resultate:

Tabelle I.  
Essigsäure in Alkohol mit Wasser.

Temperatur 25°	Graph. Darstellung Fig. 1					
Molarität der Säure ...	1·00	1·0	0·995	0·99	0·98	0·96
Teile Alkohol .....	1000	997·5	995·0	990	980	960
Teile Wasser .....	—	2·5	5·0	10	20	40
$\kappa \cdot 10^5$ . Ohm .....	0·14	0·17	0·21	0·23	0·27	0·45
Molarität der Säure ...	0·94	0·90	0·80	0·70	0·60	0·50
Teile Alkohol .....	940	900	800	700	600	500
Teile Wasser .....	60	100	200	300	400	500
$\kappa \cdot 10^5$ . Ohm .....	0·65	1·1	3·1	6·5	11·5	18·5

Obwohl die Molarität der Säure mit steigendem Wasserzusatz abnimmt, nimmt die Leitfähigkeit erst langsam und dann immer rascher zu. Essigsäure reiht sich demnach nicht unter die Säuren ein, für die die Untersuchungsergebnisse von C. S. Snethlage gelten; sie zeigt in alkoholischer Lösung ein abweichendes Verhalten.

Das Verhalten einer Base (*p*-Toluidin) in Äthylalkohol bei Wasserzusatz folgt aus

Tabelle II.  
*p*-Toluidin in Alkohol mit Wasser.

Temperatur 25°	Graph. Darstellung Fig. 1				
Molarität des Amins ..	1·00	1·0	0·995	0·99	0·98
Teile Alkohol .....	1000	997·5	995	990	980
Teile Wasser .....	—	2·5	5	10	20
$\kappa \cdot 10^5$ . Ohm .....	0·14	0·15	0·16	0·18	0·19
Molarität des Amins ..	0·96	0·95	0·90	0·80	0·50
Teile Alkohol .....	960	950	900	800	500
Teile Wasser .....	40	50	100	200	500
$\kappa \cdot 10^5$ . Ohm .....	0·20	0·23	0·35	0·60	1·36

Die Leitfähigkeit des *p*-Toluidins steigt bei Wasserzusatz im allgemeinen linear an, doch sind die durch die ersten Wasserspuren

<sup>1</sup> A. C. S. Snethlage, Zeitschr. f. phys. Chemie, 90, 1, 1915.

hervorgerufenen Änderungen etwas größer als die der folgenden Wasserzusätze. Im ganzen wird aber die Leitfähigkeit durch beigemengtes Wasser weniger beeinflusst als die der Essigsäure.

Die Reinigung des Alkohols geschah durch mindestens achtstündiges Erhitzen mit frischgebranntem Kalk und darauffolgendes Abdestillieren unter peinlichem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit. Die ganze Operation wurde zwei- bis dreimal wiederholt. So wurde der 96·5%ige Alkohol mit einer Eigenleitfähigkeit von  $1\cdot12\cdot10^{-6}/\text{Ohm}$  bei der ersten Destillation auf eine Leitfähigkeit von  $3\cdot98\cdot10^{-7}$ , durch die zweite Destillation auf  $2\cdot3\cdot10^{-7}$  und schließlich auf  $0\cdot9\text{--}1\cdot7\cdot10^{-7}/\text{Ohm}$  gebracht.

Die Entwässerungsversuche mit metallischem Kalzium erwiesen sich als weniger günstig. Alkohol von der Leitfähigkeit  $3\cdot98\cdot10^{-7}/\text{Ohm}$  durch mehrere Stunden mit groben Ca-Spänen am Rückfluß erhitzt,

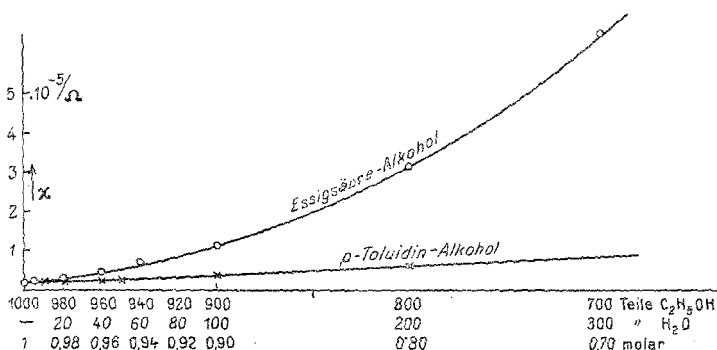


Fig. 1.

zeigte nach dem Abdestillieren in der Hauptfraktion eine Eigenleitfähigkeit von  $1\cdot29\cdot10^{-6}/\text{Ohm}$ . Der ihm anhaftende Geruch nach unreinem Acetylen konnte durch Kochen mit Cu-Pulver zum Verschwinden gebracht werden, ohne daß sich die Leitfähigkeit wesentlich besserte. Die hohe Leitfähigkeit ist durch  $\text{NH}_3$  aus den im Ca-Metalle enthaltenen Nitriden verursacht. Die umständliche Reinigung von Ammoniak durch Durchleiten eines über Natriummetall getrockneten Luftstromes<sup>1</sup> wurde im allgemeinen nicht ausgeführt, da ja der durch wiederholte CaO-Behandlung gewonnene Alkohol eine befriedigend kleine Leitfähigkeit von  $\kappa < 2\cdot10^{-7}$ <sup>2</sup> aufwies und kaum mehr als 0·05% Wasser enthielt.

Der so gewonnene Alkohol wurde stets gut verschlossen aufbewahrt und so frisch als möglich zur Bereitung der Lösungen

<sup>1</sup> Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem., 89, 130, 1914.

<sup>2</sup> Leitfähigkeit des Alkohols: Jones und Lindsay, Am. chim. J., 28, 341, 1902,  $\kappa = 0\cdot2\cdot10^{-6}/\text{Ohm}$ .

Turner, Am. chim. J., 40, 558, 1908,  $\kappa = 0\cdot1\cdot10^{-6}/\text{Ohm}$ .

verwendet. Nach Winkler<sup>1</sup> ist dessen Hygroskopizität nicht so groß als gewöhnlich in Fachwerken angegeben wird. Der von ihm angegebene Versuch bringt aber keine scharfen Definitionen der Versuchsbedingungen, weshalb ich mit Evers folgenden Versuch anstellte: 10 cm<sup>3</sup> Alkohol von der Leitfähigkeit  $\kappa = 1 \cdot 70 \cdot 10^{-7}$  wurden tropfenweise aus einer Bürette ausfließen und in ein 27 cm tiefer stehendes Gefäß mit 1·54 cm<sup>2</sup> Bodenfläche fallen gelassen. Die Ausflußzeit betrug 14 Minuten 3 Sekunden, die Zahl der Tropfen 530. Die Luft war bei 14° C. mit Wasserdampf gesättigt. Nimmt man bei der Bildung des Tropfens Kugelgestalt und lineare Zunahme ( $\eta$ ) der Größe des Tropfens an, so ist dessen Inhalt vom Beginne des Ausfließens bis zum Abreißen des Tropfens angenähert  $I = \frac{4}{3} r^3 \pi = \eta t$  und im Momente des Abtropfens, d. i. zur Zeit  $\tau$   $I_\tau = \frac{4}{3} R^3 \pi = \eta \tau$ . Bis zur Zeit  $\tau$  ist dann dessen mittlere Oberfläche

$$O_m = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau 4\pi r^2 dt = \frac{3}{5} \cdot 4\pi R^2,$$

also  $\frac{3}{5}$  von der Oberfläche des Tropfens im Augenblicke des Abreißen und während des Fallens. Mithin gelangen die 10 cm<sup>3</sup> Alkohol während der Tropfenbildung mit 107 cm<sup>2</sup> durch 1·59 Sekunden und während des Fallens mit 178 cm<sup>2</sup> durch 0·23 Sekunden mit der Luft in Berührung. Der Versuchsanordnung zufolge blieb der Alkohol im offenen Gefäß mit einer Fläche von 1·54 cm<sup>2</sup> noch 14 Minuten mit der Luft in Berührung. Die Leitfähigkeit stieg auf  $3 \cdot 56 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm}$ . Beim Stehen von 10 cm<sup>3</sup> von einer anderen Alkoholprobe von der Leitfähigkeit  $3 \cdot 09 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm}$  im selben Gefäß durch 14 Minuten stieg dessen Leitfähigkeit auf  $3 \cdot 44 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm}$ .

Es zeigt dieses Ergebnis, daß der Versuch Winkler's zur Beurteilung der Hygroskopizität des Alkohols für Meßzwecke nicht ganz ausreichend ist.

Beim Stehen im Gefäße, das eine relativ größere Oberflächenberührung mit der Luft bedingt als die Bildung und das Fallen der Tropfen, steigt die Leitfähigkeit nur um  $0 \cdot 35 \cdot 10^{-7}$ , während die Feuchtigkeitsaufnahme des Alkohols in Tropfenform, trotz des geringeren Oberflächenzeitproduktes eine Steigerung der Leitfähigkeit von  $1 \cdot 5 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm}$  verursacht. — Bei der Änderung der Eigenleitfähigkeit des Alkohols unter dem Einflusse der Berührung mit der Luft spielt neben der Aufnahme von Wasser noch jene von anderen Verunreinigungen und dessen Oxydation eine bedeutende Rolle. — Auf diese Umstände war beim Arbeiten (Einmessen aus den Büretten etc.) besonders zu achten.

Außerdem mußte auf die Möglichkeit einer Veresterung in den alkoholischen Säurelösungen geachtet werden. Um die Größe der durch diese Reaktion verursachten Leitfähigkeitsbeeinflussungen festzustellen, wurden an alkoholischen Essigsäurelösungen Zeit-Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen:

<sup>1</sup> Winkler, B. 38, 3612, 1905.

Tabelle III.

Konzentration $a = 0.1$ mol., $b = 2.0$ mol.					
$t$ .....	0	10'	30'	120'	21 <sup>h</sup>
$\kappa_a \cdot 10^6 \Omega$ .....	0.9	1.13	1.17	1.20	1.23
$\kappa_b \cdot 10^6 \Omega$ .....	2.3	3.58	4.21	4.46	5.93
$t$ .....	45 <sup>h</sup>	69 <sup>h</sup>	93 <sup>h</sup>	117 <sup>h</sup>	165 <sup>h</sup>
$\kappa_a \cdot 10^6 \Omega$ .....	—	1.60	—	1.75	2.04
$\kappa_b \cdot 10^6 \Omega$ .....	6.95	—	8.79	—	11.93

Die Tabelle zeigt, daß die Leitfähigkeiten anfangs rasch und dann nur allmählich und fast linear zunehmen. Die Änderungen betragen für 165 Stunden zirka  $1 \cdot 10^{-6}$ , beziehungsweise  $1 \cdot 10^{-5}/\text{Ohm}$  und erhöhen die ursprüngliche Leitfähigkeit der 0.1 mol. Essigsäurelösung auf das Doppelte und jene der 2.0 molaren auf das Fünffache. Die Lösungen der Systeme leiten aber, sobald Verbindungsbildung vorliegt, durchschnittlich mehr als  $10^2$  mal besser, so daß selbst eine durch sehr langes Stehen der Essigsäurelösung verursachte Leitfähigkeitszunahme bei der beabsichtigten Feststellung von Verbindungen kaum ins Gewicht fällt. Um aber dennoch einer etwaigen Veresterung und anderen die Leitfähigkeit des Alkohols beeinflussenden Zeitvorgängen entgegenzuwirken, wurden die frisch-bereiteten Lösungen sofort in die einzelnen Meßgefäßen (Glasrohre mit etwa  $20 \text{ cm}^3$  Fassungsraum) im beabsichtigten Mengenverhältnis von Säure zu Base zusammen eingemessen und diese Lösungen alsbald der Widerstandsmessung unterzogen.

Es sei aber besonders darauf hingewiesen, daß die Änderungen der Leitfähigkeiten alkoholischer Essigsäurelösungen mit der Zeit nicht allein einem möglichen Veresterungsvorgang zuzuschreiben sind. Eigene Messungen mit H. Halbensteiner und B. Pirnat zeigten, daß die Leitfähigkeit einer solchen Lösung nicht bloß von ihrer Konzentration und ihrem Alter abhängt, sondern auch durch die Vorgeschichte der dazu verwendeten Säure beeinflusst wird. Geschmolzene wasserfreie Essigsäure in Alkohol gelöst, leitet bei gleicher Temperatur den elektrischen Strom besser als fester, zur selben Konzentration gelöster Eisessig. Mit der Zeit steigt in beiden Lösungen das Leitvermögen. Es dürfte sich hier hauptsächlich um Polymerisierungs-, beziehungsweise Entpolymerisierungserscheinungen handeln, die von mir zum Gegenstande besonderer Untersuchungen gemacht werden. Für die vorliegende Arbeit sind sie nur von geringerem Belange, da die Lage der Maxima und der Unstetigkeiten, von denen später die Sprache ist, durch die Leitfähigkeit der reinen Essigsäurekomponente keine nachweisbare Änderung erfährt.

Die Untersuchungen erfolgten durch Feststellung der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$  von alkoholischen Lösungen mit bekanntem Säuren- und Basengehalt. Die Lösungen wurden durch Zusammenmessen von Säure und Aminlösungen mit gleichem Titer hergestellt, so daß für ein bestimmtes System die Summe der Molaritäten aus der Säure- und Aminlösung konstant blieb. Meist konnte aus dem Auftreten eines Maximums auf Verbindungsbildung geschlossen

werden. Das prozentuelle Verhältnis der Säure zur Base in diesem Punkt wurde bei der obwaltenden Konzentration als deren Verbindungsverhältnis angenommen. Oft konnte auch aus dem Auftreten einer unsteten Richtungsänderung der Leitfähigkeitskurve auf Verbindungsbildung im entsprechenden Punkt geschlossen werden.

Die Leitfähigkeiten wurden graphisch im System als Ordinaten und auf der Abszissenachse die molarprozentuellen Verhältnisse der Säure zur Base aufgetragen.

Die angegebenen Leitfähigkeitskurven stellen die Gesamtleitfähigkeit für eine bestimmte Zusammensetzung der Lösung dar. Setzt man — stets ohne Abzug der Eigenleitfähigkeit des Alkohols  $\kappa_A$  — für die Leitfähigkeit der Säure  $\kappa_S$  und für jene der Base  $\kappa_B$  und versteht man darunter die spezifischen Leitfähigkeiten der im betreffenden Punkte vorhandenen und auf das Gesamtvolumen des Systems verdünnten Komponenten, so kann der durch die Wahl schwacher Säuren und Basen gemachten Voraussetzung gemäß, die gemessene  $\kappa$ -Kurve des Systems nur dann auf eine Verbindung hinweisen, wenn  $\kappa > \kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$  ist. Ist in einem System  $\kappa = \kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$ , so kann eine Verbindungsbildung im allgemeinen für ausgeschlossen gelten; es liegt dann der Fall der gegenseitigen Nichtbeeinflussung der Leitfähigkeiten der Komponenten vor. Eine geringe Überhöhung der  $(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ -Werte durch die  $\kappa$ -Kurve läßt entweder auf eine geringfügige Verbindungsbildung oder auf eine Verbindung mit unausgesprochenem Salzcharakter, beziehungsweise geringem Dissoziationsvermögen schließen. Eine Entscheidung kann durch Aufnahme von Kurven in verschiedenen Konzentrationen gefällt werden, da in höheren Konzentrationen, dem Massenwirkungsgesetze zufolge, die Bildung von Verbindungen der Menge nach und mithin auch die Leitfähigkeit des Systems stark zunehmen muß. Dies trifft bei unbeständigen Verbindungen zu, die in verdünnten Lösungen zerfallen. Im Falle geringer elektrolytischer Dissoziations-tendenz und vollständigem Verbrauch der Komponenten zur Salz-bildung wird durch die Erhöhung der Konzentration eine verhältnis-mäßig kleine Verbesserung der spezifischen Leitfähigkeit erzielt, so daß konzentrierte Lösungen die Verbindungsbildung kaum deutlicher als die verdünnten zum Ausdruck bringen. — Der erste Fall ist beim System Essigsäure-Harnstoff zu beobachten.

Die verwendeten Chemikalien wurden von Kahlbaum in möglichst reinem Zustande bezogen und erfuhren fallweise noch durch frisches Destillieren, Umkrystallisieren oder Ausfrieren eine weitere Reinigung. Ein besonderes Augenmerk wurden auf deren Wasserfreiheit gerichtet.

Die Lösungen wurden im allgemeinen durch direkte Einwagen hergestellt und ihre Stärke, wenn zugänglich, durch Titration nachgeprüft. Säure und Amine wurden, wie erwähnt, für ein System auf denselben Faktor gestellt. Als Meßgefäße dienten Büretten mit  $0.01 \text{ cm}^3$  Teilung.

Die Messungen wurden mit der Wheatston'schen Brücken-anordnung durchgeführt. Der Wahl der Elektroden, beziehungsweise deren Behandlung wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da das Elektrodenmaterial oft von wesentlichem Einfluß auf die zu messenden organischen Säuren ist. Es wurde vor allem die Berührungszeit der Elektroden mit den Lösungen soweit als möglich abgekürzt, d. h. es wurden die richtig temperierten Lösungen immer erst knapp vor den Messungen mit den jedesmal sorgfältig mit reinem Alkohol gereinigten, getrockneten und entsprechend vorgewärmten Elektroden zusammengebracht. Dadurch wurde die Oxydation des Alkohols<sup>1</sup> nach Möglichkeit eingeschränkt. Vorteilhaft erwies es sich, die Platinelektroden zu platinieren und alsdann in der Gebläseflamme stark zu erhitzen.<sup>2</sup> So konnten meist gute Tonminima erreicht werden.

Die Kalibrierung der Elektrodengefäße geschah mit 0·1 norm. und 0·01 norm. KCl-Lösung in Leitfähigkeitswasser. Für 0·1 norm. KCl wurde  $\kappa_{25^\circ} = 0\cdot0128988$  angenommen.<sup>3</sup>

Die Messungen wurden durchgehend bei einer Temperatur von 25° C. ausgeführt.

## Experimenteller Teil.

### Essigsäure-Ammoniak.

Am System Essigsäure-Ammoniak wurde die Methode durch Aufnahme der Leitfähigkeitskurve der 0·8 molaren aus beiden Komponenten gemischten Lösungen erprobt. Die Meßresultate enthält die

Tabelle IV.

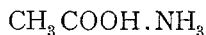
Nach Versuchen mit M. Eckmann.

Konzentration 0·8 molar.

Graph. Darstellung Fig. 2

Molarprozentage		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
88·9	11·1	0·82·10 <sup>-3</sup> /Ohm	
80	20	1·19	
70	30	1·49	
60	40	1·69	
50	50	1·87	1 : 1
45	55	1·82	
40	60	1·76	
30	70	1·58	
20	80	1·17	
10	90	0·91	

Für das molarprozentuelle Verhältnis 50:50 ergab sich ein ausgesprochenes Maximum der Leitfähigkeit, das für die Existenz einer Verbindung im molaren Verhältnis von 1:1, also von



in 0·8 molarer alkoholischer Lösung spricht.

<sup>1</sup> Strindberg, Zeitschr. f. phys. Chem., 14, 161, 1894.

<sup>2</sup> H. C. Jones, » » » 57, 258, 1906.

<sup>3</sup> Ch. A. Kraus und H. C. Parker, J. Amer. Chem. Soc., 44, 2422, 1922.

Das Maximum tritt hier genau bei 50% auf, was nach den späteren Ergebnissen auf die verhältnismäßig große Dissoziationskonstante des Ammoniaks (nach Noyes, Kato und Sosmann<sup>1</sup> gegen Wasser  $K = 1.80 \cdot 10^{-5}$ ) zurückzuführen ist.

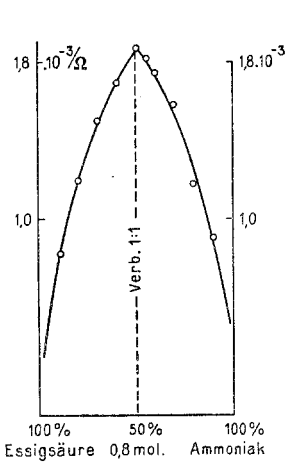


Fig. 2.

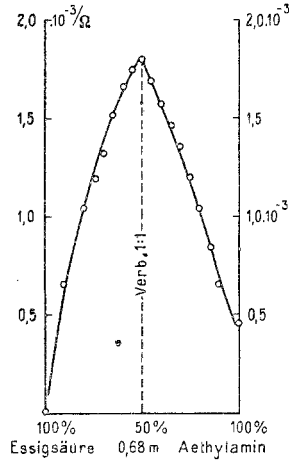


Fig. 3.

Es ist zu erwarten, daß sich die aliphatischen Amine den Säurelösungen gegenüber ähnlich wie Ammoniak verhalten, da sie diesem ihrer Stärke nach — wenigstens in wässriger Lösung — am nächsten stehen.

### Essigsäure-Äthylamin.

Diss.-Konst.<sup>2</sup> gegen Wasser  $K = 5.6 \cdot 10^{-4}$ .<sup>3</sup>

#### Tabelle V.

Nach Versuchen mit H. Evers.

Konzentration 0.68 molar.

Graph. Darstellung Fig. 3

Molarprozent		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
100	—	$0.002 \cdot 10^{-3}$ Ohm	
90	10	0.66	
80	20	1.06	
75	25	1.22	
70	30	1.38	
65	35	1.53	
60	40	1.67	

<sup>1</sup> Noyes, Kata, Sosmann, Zeitschr. f. phys. Chem., 73, 1, 1910.

<sup>2</sup> Die Angabe der Diss.-Konstanten unterhalb der Systembenennungen bezieht sich hier und im folgenden auf den basischen Bestandteil des Systems.

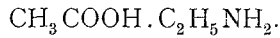
<sup>3</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem., 13, 191, 1894.



(Zu Tabelle V.)

Molarprozente		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
55	45	1·75, 10 <sup>-3</sup> Ohm	
50	50	1·80	1 : 1
45	55	1·69	
40	60	1·58	
35	65	1·47	
30	70	1·36	
25	75	1·22	
20	80	1·04	
15	85	0·87	
10	90	0·71	
—	100	0·46	

Das Auftreten des Maximums bei 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der einzelnen Komponenten weist auf Bildung einer Verbindung im Verhältnis von 1 : 1 hin:



### Essigsäure-Diäthylamin.

Diss.-Konst. gegen Wasser  $K = 1 \cdot 26 \cdot 10^{-3}$ .<sup>1</sup>

Tabelle VI.

Nach Versuchen mit H. Evers.

Konzentration a) 1·07 molar.		Graph. Darstellung Fig. 4		
> b) 0·11 >				
Molarprozente		Leitfähigkeit		Verbindungen
Säure	Amin	$\alpha_a$	$\alpha_b$	
100	—	0·013, 10 <sup>-3</sup> /Ohm	0·01, 10 <sup>-4</sup> /Ohm	
90	10	9·92	—	
80	20	1·40	2·90	
70	30	1·81	3·50	
65	35	1·95	—	
60	40	2·10	4·10	
55	45	2·20	4·45	
50	50	2·30	4·64	1 : 1
45	55	2·11	4·30	
40	60	1·86	4·08	
30	70	1·47	3·36	
20	80	1·03	2·78	
10	90	0·62	—	
—	100	0·053	0·35	

<sup>1</sup> Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem., 13, 191.

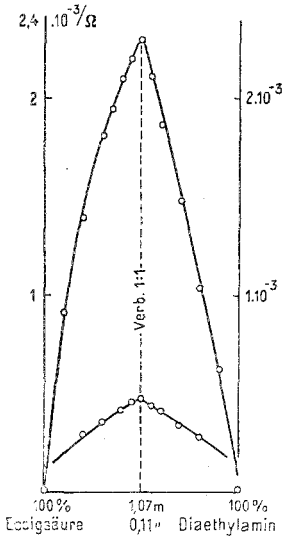
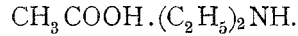


Fig. 4.

Die Messungen sprechen in beiden Konzentrationen für die Verbindung



Die Maxima liegen bei 50%. Darauf ist besonders hinzuweisen, da Messungen mit schwächeren Basen (*p*-Toluidin, Anilin usw.) und Essigsäure eine Verschiebung des Leitfähigkeitsmaximums in säurereichere Gebiete ergaben. Diäthylamin, Äthylamin und Ammoniak zeigen demnach das gleiche Verhalten.

Die im folgenden untersuchten aromatischen Amine zeigen viel schwächere basische Eigenschaften als die vorausgegangenen aliphatischen Amine. Dies kommt in interessanter Weise auch in den aufgenommenen Leitfähigkeitskurven zum Ausdruck.

### Essigsäure-Anilin.

Diss.-Konst. gegen Wasser  $4 \cdot 6 \cdot 10^{-10}$ .<sup>1</sup>

#### Tabelle VII.

Nach Versuchen mit M. Eckmann.

Konzentration		Leitfähigkeit		Verbindungen
Säure	Amin	$\kappa_a$	$\kappa_b$	
100	—	$0 \cdot 20 \cdot 10^{-4}/\text{Ohm}$	$0 \cdot 39 \cdot 10^{-5}/\text{Ohm}$	
95	5	1·60	—	
90	10	2·44	2·72	»
85	15	2·71	—	
80	20	2·95	3·61	»
75	25	3·06	3·95	» für a) 3 : 1
70	30	3·05	4·18	»
65	35	3·04	4·38	» b) 2 : 1
60	40	3·03	4·35	» a) 3 : 2
55	45	2·90	4·38	»
50	50	2·71	4·41	» b) 1 : 1
45	55	—	4·33	»
40	60	2·24	4·17	»

<sup>1</sup> Lundén, Journ. chim. phys., 5, 145, 1907.

(Zu Tabelle VII.)

Molarprocente		Leitfähigkeit		Verbindungen
Säure	Amin	$\kappa_a$	$\kappa_b$	
35	65	—	$3 \cdot 95 \cdot 10^{-5} / \Omega \text{m}$	
30	70	$1 \cdot 85 \cdot 10^{-4} / \Omega \text{m}$	3·67	»
25	75	—	3·49	»
20	80	1·33	»	3·20
10	90	0·83	»	2·72
—	100	0·26	»	0·24

Die Messungen in der 3·4 molaren Lösung sprechen für zwei in dieser Konzentration existenzfähige Verbindungen:

1.  $(\text{CH}_3\text{COOH})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,
2.  $(\text{CH}_3\text{COOH})_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$ .

In der verdünnteren Lösung (0·5 mol.) lassen sich gleichfalls zwei Verbindungen, aber von anderer Zusammensetzung, nachweisen:

1.  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .
2.  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .

Die in konzentrierteren Lösungen beständigen Verbindungen weisen mithin einen höheren Säuregehalt auf. Demnach tritt der Säurecharakter der Essigsäure mit steigender Verdünnung stärker hervor, so daß die gleiche Molekühlzahl Essigsäure in verdünnter Lösung mehr Anilin zu binden imstande ist als in konzentrierter.

Ammoniak und den starken aliphatischen Aminobasen gegenüber zeigt die Essigsäure keine derartigen Änderungen des Säurecharakters. Diese Änderungen werden daher bis zu einem gewissen

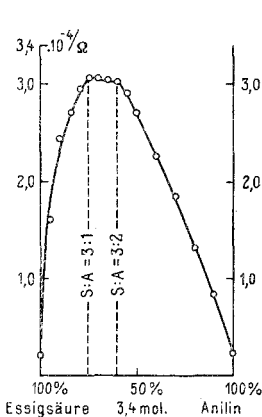


Fig. 5.

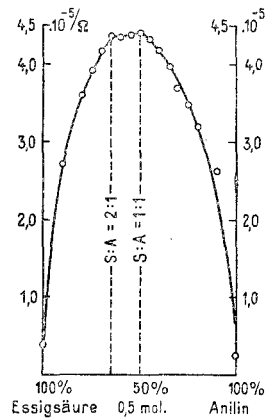


Fig. 6.

Grade von stärkeren Basen verhindert, wodurch der Dissoziationsgrad der angewandten Basen für das Zusammentreten von Verbindungen in Lösung eine besondere Bedeutung erlangt.

Der durch die Einführung der Phenylgruppe geschwächte basische Charakter zeigt sich auch noch im Verlaufe der Kurven. Diese erscheinen im Vergleich mit denen der aliphatischen Amine gerundeter und in den Unstetigkeiten abgeflachter. Nach Dutoit<sup>1</sup> wird die Abrundung an den Knickpunkten durch starke Hydrolyse und demnach in unserem Fall durch weitgehende solvolytische Spaltung verursacht.

Dieses eigentümliche Verhalten der Essigsäure wurde noch eingehender am System

### Essigsäure-*p*-Toluidin

studiert.

*p*-Toluidin hat nach Bredig<sup>2</sup> in wässriger Lösung eine Dissoziationskonstante von  $6 \cdot 10^{-10}$  und unterscheidet sich hierin kaum von Anilin. In seinem Verhalten gegen alkoholische Essigsäurelösungen sind demnach ähnliche Verhältnisse wie bei Anwendung von Anilin zu erwarten.

Tabelle VIII.

Nach Versuchen mit M. Eckmann.

Konzentration		Graph. Darstellung Fig. 7			
a) 4 molar.		» » » 7			
» b) 1·9 molar.		» » » 8			
» c) 0·5 »		» » » 9			
» d) 0·125 molar.					
Molarprocente		Leitfähigkeit			
Säure	Amin	$\kappa_a$	$\kappa_b$	$\kappa_c$	$\kappa_d$
100	—	$0 \cdot 23 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 15 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 3 \cdot 10^{-5}$	$0 \cdot 14 \cdot 10^{-5}$ Ohm
90	10	8·09	2·90	5·60	1·54
85	15	—	3·50	6·62	1·69
80	20	10·25	3·82	7·31	1·81
75	25	<b>10·61</b>	4·12	7·86	1·92
70	30	10·25	<b>4·21</b>	8·40	2·00
65	35	9·82	4·15	<b>8·65</b>	2·07
60	40	—	4·10	8·59	2·18
55	45	8·54	3·95	8·52	<b>2·21</b>
50	50	7·68	3·75	8·40	2·15
45	55	6·76	3·55	8·20	2·09
40	60	5·62	3·25	7·90	2·04
35	65	4·48	2·95	7·50	2·00
30	70	3·62	2·65	7·08	1·90
25	75	2·76	2·34	6·65	1·82

<sup>1</sup> Dutoit, Bull. Soc. Chem. (4), 7, Conférence, 12, III, 1910. Journ. chim. phys., 8, 12 und 27, 1910.

<sup>2</sup> Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem., 13, 191.

(Zu Tabelle VIII.)

Molarprocente		Leitfähigkeit			
Säure	Amin	$\kappa_a$	$\kappa_b$	$\kappa_c$	$\kappa_d$
20	80	$2 \cdot 07 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 05 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 71 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}$
15	85	—	1.62	5.23	1.57
10	90	0.96	1.25	4.34	1.28
—	100	0.12	0.06	0.32	0.21

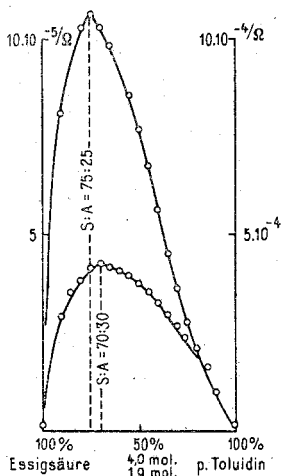


Fig. 7.

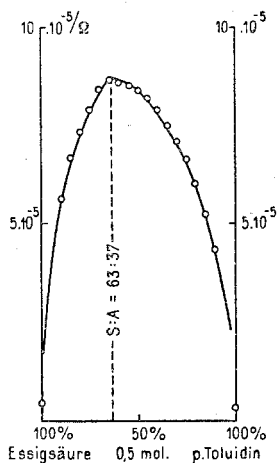
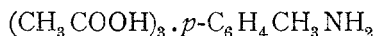


Fig. 8.

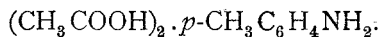
Das Maximum der Leitfähigkeit liegt in

4 molarer Lösung	bei zirka	75 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Essigsäure
1.9 »	»	70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»
0.5 »	»	65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»
0.125 molar.	»	55 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»

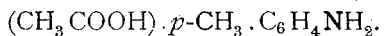
Während in der konzentriertesten Lösung eine Verbindung von



zu bestehen scheint, ergibt sich für die 1.9 molare Lösung eine Verbindung von 7 Essigsäure- mit 3 *p*-Toluidinmolekülen und für die 0.5 molare Lösung eine solche von



In der  $\frac{1}{8}$  molaren Lösung bestehen fast nur mehr Moleküle von



Es zeigt sich demnach hier wie beim Anilin, daß die Essigsäure in zunehmender Konzentration ihren sauren Charakter teilweise einbüßt, also mehr Säuremoleküle mit derselben Anzahl basischer Moleküle zusammentreten.

Dieses Verhalten der Säure möchte ich durch ihr großes Assoziationsvermögen erklären.

Auf das große Assoziationsvermögen der Essigsäure wird in der Literatur wiederholt hingewiesen. Schon Beckmann<sup>1</sup> schloß auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol auf Assoziation; Herz und Lewy<sup>2</sup> stellten Verteilungsversuche von Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform, Bromoform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlormethan, Herz und Fischer<sup>3</sup> solche zwischen Wasser und Kohlwasserstoffen an. Alle diese Versuche führen zur Annahme von Doppelmolekülen der Essigsäure in Lösungsmitteln geringerer Dissoziationskraft, sie ließen aber selbst für die Möglichkeit einer weiteren Assoziation Raum.

Daß das komplexe Essigsäuremolekül nur einbasisch wirkt, läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Säuremoleküle Dipole<sup>4</sup> vorstellen, die sich beim Assoziationsvorgang gerichtet einstellen und sich hierbei bis auf die saure Valenz des letzten Gliedes der Kette gegenseitig binden. Diese Assoziation stellt also keine chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Moleküle dar, sie wird vielmehr durch bloße Polarisierung benachbarter Moleküle hervorgerufen.<sup>5</sup>

Die Kraft, mit der sich derartige Dipole aneinanderketten, ist durch das Coulomb'sche Gesetz

$$P = \frac{e_1 \cdot e_2}{D \cdot r^2}$$

bestimmt und ist als Funktion von der Verdünnung durch

$$P = \frac{e_1 \cdot e_2}{D \cdot V^{2/3}}$$

gegeben. Sie nimmt mit fortschreitender Verdünnung ab, d. h. es bedarf einer immer geringeren Kraft, um die Assoziation zu verhindern.

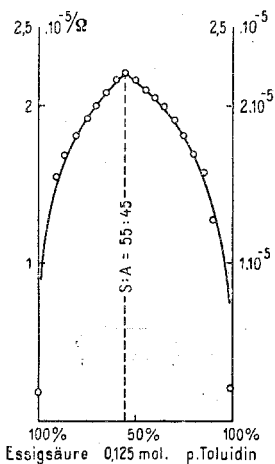


Fig. 9.

<sup>1</sup> Beckmann, Phys. Chem., 22, 610.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Elektrochem., 11, 818 (1905).

<sup>3</sup> B., 38, 1138.

<sup>4</sup> P. Debye, Phys. Zeitschr., 22, 302, 1921.

<sup>5</sup> Traube, Phys. Zeitschr., 22, 230, 1921.

So erklärt sich auch die Beobachtung, daß Essigsäure gegen 0·8 molare Ammoniaklösung keine Assoziation zeigt, damit, daß Ammoniak eben eine relativ starke Base ist, während selbst verdünntere Lösungen schwächerer Basen wie Anilin oder *p*-Toluidin mit der Säure durch Assoziation, beziehungsweise Polarisierung verursachte Verschiebungen der Unstetigkeitspunkte aufweisen. Auch gegen die starken Alkylamine zeigt Essigsäure keine Assoziation, da eben die Tendenz dieser Amine (Affinität) zur Salzbildung die zur Assoziation führenden Kräfte der dipolaren Essigsäure leicht überwindet.

Faßt man die Untersuchungsergebnisse der Systeme Essigsäure-Anilin, beziehungsweise Essigsäure-*p*-Toluidin zusammen, so ergibt sich, daß in konzentrierteren Lösungen Molekularverbindungen mit mehr Essigsäure im Molekül bestehen als in den verdünnteren. Das assoziierte Essigsäuremolekül verhält sich bei der Verbindungsbildung wie das einfache. Beim Assoziationsvorgang findet eine Absättigung der Wertigkeiten der einzelnen Essigsäuremoleküle statt und nur eine Valenz bleibt im Komplex zur Verbindungs(Salz)-bildung frei. Dieses Verhalten spricht für eine kettenförmige Aneinanderreihung der polarisierten Essigsäuremoleküle.

Essigsäure vereinigt sich mit *p*-Toluidin nur im Verhältnis von einem zu einem Molekül, wobei das in konzentrierteren Lösungen assoziierte Essigsäuremolekül nur für ein einfaches zählt. Dadurch ergeben sich Verbindungen, die Essigsäure in einem von ihrem Assoziationsgrad abhängigen Verhältnis enthalten. Dieses Verhältnis zu *p*-Toluidin stellt sich für viermolare alkoholische Lösungen auf etwa 3:1 und nähert sich schon bei einer  $\frac{1}{8}$ -Molarität ganz dem Werte 1:1. Daß dieser Wert nicht völlig erreicht wird, hat seine Ursache in den geringen basischen Eigenschaften des *p*-Toluidins.

### Essigsäure-Monomethylanilin.

Tabelle IX.

Graph. Darstellung Fig. 10.

Konzentration a) 0·3 molar. Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.

» b) 0·1 » » » » H. (v.) Airoldi.

Molarprozent		Leitfähigkeit $\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	Leitfähigkeit $\kappa_b \cdot 10^6 \Omega$	Verbindungen
Säure	Amin			
100	—	0·15	—	
95	5	0·50	2·99	
90	10	0·74	3·37	
85	15	—	3·73	
80	20	1·03	4·00	
75	25	—	4·26	
70	30	1·16	4·40	
65	35	1·23	4·51	
60	40	1·28	4·52	3:2

(Zu Tabelle IX.)

Molarprocente		Leitfähigkeit		Verbindungen
Säure	Amin	$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^6 \Omega$	
55	45	1·27	4·40	
50	50	1·23	4·30	
45	55	1·25	4·26	
40	60	1·24	4·27	
35	65	1·23	4·30	1:2
30	70	1·16	4·16	
25	75	1·11	3·70	
20	80	1·04	3·47	
15	85	—	3·11	
10	90	0·82	2·72	
5	95	—	2·20	
—	100	0·15	0·85	

Wie beim Anilin lassen sich auch hier mit der Leitfähigkeitsmethode zwei Verbindungen nachweisen, die aber größere Komplexe als dort vorstellen:

1.  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COOH})_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2$  und
2.  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2$ .

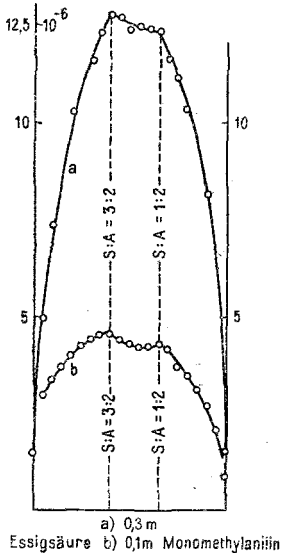


Fig. 10.

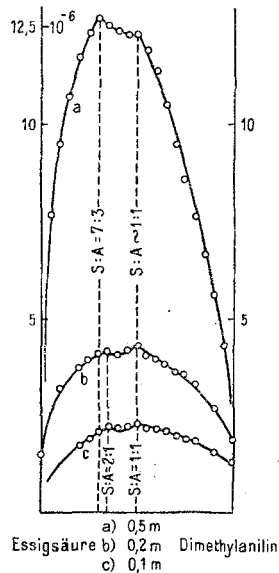


Fig. 11.



**Essigsäure-Dimethylanilin.**

Tabelle X.

Graph. Darstellung Fig. 11.

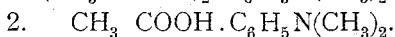
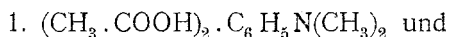
Konzentration a) 0·5 molar. Nach Versuchen mit F. Pfaff.

» b) 0·2 » » » B. Pirnat.

» c) 0·1 » » » » » »

Molarprocente		Leitfähigkeit			Verbindungen
Säure	Amin	$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^6 \Omega$	
100	—	—	1 50	—	
95	5	0·77	—	—	
90	10	0·95	3·19	—	
85	15	1·07	—	—	
80	20	1·17	3·73	1·73	
75	25	1·23	3·93	1·88	
70	30	<b>1·27</b>	4·07	2·08	
65	35	1·25	<b>4·11</b>	<b>2·20</b>	2 : 1
60	40	1·24	4·07	2·16	
55	45	1·23	4·21	2·21	
50	50	<b>1·23</b>	<b>4·29</b>	<b>2·26</b>	1 : 1
45	55	1·19	4·00	2·20	
40	60	1·14	3·97	2·15	
35	65	1·05	3·83	2·10	
30	70	0·95	3·65	2·01	
25	75	0·86	3·59	1·93	
20	80	0·76	3·30	1·84	
15	85	0·67	—	—	
10	90	0·56	2·64	1·53	
5	95	0·43	—	—	
—	100	0·09	0·46	0·5	

Die beiden feststellbaren Verbindungen sind:



Die erste wird durch ein Maximum in den Kurven angegeben, das infolge der Assoziation der Essigsäure in 0·5 molarer Lösung auf den Punkt mit 70% Säure fällt; die zweite läßt sich an der unsteten Richtungsänderung der Kurven im äquimolaren Punkt erkennen.

Dimethylanilin verhält sich bei der Verbindungsbildung mit Essigsäure ganz wie das Anilin.

**Essigsäure- $\alpha$ -Naphthylamin.**

(Zu Tabelle XI.)

Die Messungen führen zu keinen einfachen Verbindungen entsprechenden Verhältniszahlen. Es tritt für *a* ein Maximum der Leitfähigkeit bei 70% Essigsäure und 30%  $\alpha$ -Naphthylamin und eine

Diss.-Konst. (gegen  $H_2O$ )  $K = 0.9 \cdot 10^{-11.1}$ 

Tabelle XI.

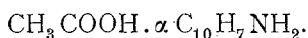
Graph. Darstellung Fig. 12.

Konzentration a) 1 molar. Nach Versuchen mit M. Eckmann.

» b) 0.1 » » » » B. Pirnat.

Molarprozent		Leitfähigkeit		Verbindungen
Säure	Amin	$\kappa_a$	$\kappa_b$	
100	—	$0.4 \cdot 10^{-5}/\text{Ohm}$	$1.11 \cdot 10^{-6}/\text{Ohm}$	
95	5	2.27	—	
90	10	3.06	3.12	
80	20	3.91	3.72	
75	25	4.17	—	
70	30	4.27	4.25	70:30 ad a
65	35	4.26	4.40	
60	40	4.22	4.55	
55	45	4.17	4.63	
50	50	4.08	4.66	1:1 » b
45	55	4.05	4.50	45:55 » a
40	60	3.78	4.49	
35	65	3.48	4.56	1:2 » b
30	70	3.27	4.41	
25	75	2.90	4.32	
20	80	2.65	3.87	
10	90	2.03	3.08	
5	95	1.49	—	
—	100	0.52	1.18	

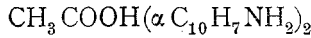
unstete Richtungsänderung der Leitfähigkeitskurve bei 45% Essigsäure und 55%  $\alpha$ -Naphthylamin auf. In dieser Konzentration sind demnach durchschnittlich einerseits 2 bis 3 Moleküle Essigsäure mit 1 Molekül  $\alpha$ -Naphthylamin, andererseits 1 Molekül Essigsäure mit 1 bis 2 Molekülen  $\alpha$ -Naphthylamin zu Verbindungen vereinigt. Nach dem Vorausgegangenen ist die einmolare Essigsäure durchschnittlich zu Doppelmolekülen assoziiert, und da diese Assoziation durch ganz schwache Basen wie  $\alpha$ -Naphthylamin kaum gestört wird, entspricht dem Leitfähigkeitsmaximum in diesem Fall eine Verbindung von zirka 1 Doppelmolekül Essigsäure mit einem Molekül  $\alpha$ -Naphthylamin oder in weitgehender Verdünnung eine solche von



Befinden sich nur 45 Teile einmolarer Essigsäure neben 55 Teilen einer anderen Lösung, so ist die Gesamtlösung in bezug auf Essigsäure 0.45 Molar. Ist in dieser Konzentration etwa die Hälfte der

<sup>1</sup> Farmer und Warth, Journ. Chem. Soc., 85, 1713, 1905.

Essigsäure zu Doppelmolekülen assoziiert; so weist die Unstetigkeit der Kurve bei 45% wohl auf eine Verbindung von



in weitgehenden Verdünnungen; was durch die Aufnahme der *b*-Kurve (0·1 mol. Lösungen) bestätigt werden konnte.

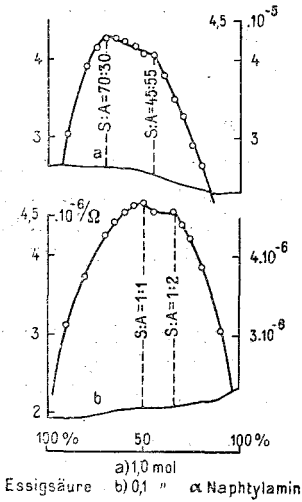


Fig. 12.

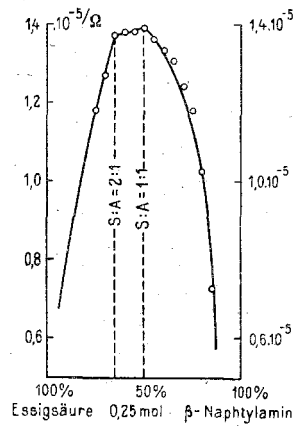


Fig. 13.

Essigsäure-β-Naphthylamin.

Diss.-Konst.  $K = 2 \cdot 10^{-10}$ .

Tabelle XII.

Nach Versuchen mit M. Eckmann.

Konzentration  $\frac{1}{4}$  molar.

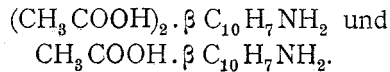
Graph. Darstellung Fig. 13.

Molarprozent		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
100	—	$0 \cdot 14 \cdot 10^{-5} / \Omega$	
75	25	1·18	
70	30	1·27	
65	35	1·37	2 : 1
60	40	1·38	
55	45	1·38	
50	50	1·39	1 : 1
45	55	1·36	
40	60	1·33	
35	65	1·30	
30	70	1·24	

(Zu Tabelle XII.)

Molarprocente		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
25	75	1·18, 10 <sup>-5</sup> /Ohm	
20	80	1·05	
10	90	0·73	
—	100	0·47	

Es ergeben sich bei Anwendung einer 0·25 molaren alkoholischen Versuchslösung zwei Verbindungen:



Die entsprechenden Unstetigkeiten in den aufgenommenen Kurven liegen von dem theoretisch zu erwartenden Stellen nur mäßig nach der Essigsäureseite verschoben in Übereinstimmung mit dem Umstande, daß Essigsäure in  $\frac{1}{4}$  molarer Lösung nur mehr geringe Assoziation zeigt.

Der einfachste Vertreter einesamins mit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe in der Seitenkette ist Benzylamin, das mit einer Diss.-Konst.  $k = 2 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$  gegen Wasser eine viel stärkere Base darstellt als Anilin und dessen Derivate, deren Aminogruppe direkt an den Phenylrest gebunden und dadurch bedeutend geschwächt ist. Auch in alkoholischer Lösung ist Benzylamin stark basisch, da es in den gemessenen Konzentrationen die Assoziation der Essigsäure weitgehend aufhebt. Nur in höheren Konzentrationen kommt es zu verhältnismäßig geringen Verschiebungen des Maximums der Leitfähigkeit in Gebiete, die mehr Säure enthalten als der Verbindung desamins mit Essigsäure entspricht.

### Essigsäure-Benzylamin.

#### Tabelle XIII.

Nach Versuchen mit H. Evers.

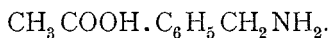
Molarprocente		Leitfähigkeit		Verbindung
Säure	Amin	a	b	
100	—	0·017 · 10 <sup>-4</sup> /Ohm	0·012 · 10 <sup>-4</sup> /Ohm	
95	5	—	—	
90	10	4·14	2·50	
80	20	6·00	3·98	
75	25	6·92	4·50	
70	30	7·68	5·02	
65	35	8·26	5·46	
60	40	8·90	5·81	
55	45	8·97	6·05	

<sup>1</sup> Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem., 13, 191, 1894.

(Zu Tabelle XIII.)

Molarprocente		<i>a</i>	<i>b</i>	Verbindung
Säure	Amin			
		Leitfähigkeit		
50	50	8·95·10 <sup>-4</sup> /Ohm	6·31·10 <sup>-4</sup> /Ohm	1 : 1
45	55	8·70	6·05	
40	60	8·00	5·75	
35	65	7·85	5·37	
30	70	7·30	4·91	
25	75	6·20	4·38	
20	80	5·50	3·81	
15	85	4·45	3·12	
10	90	3·48	2·35	
—	100	0·41	0·40	

Es besteht mithin in beiden Konzentrationen die Verbindung



Die Assoziation der Essigsäure macht sich schon in der 0·425 molaren Lösung merkbar. Das sind Konzentrationen, in denen Ammoniak Komplexe von Essigsäuremolekülen nach den vorausgegangenen Messungen noch vollständig in Einzelmoleküle zerlegt. Obwohl in wässriger Lösung Benzylamin eine höhere Diss.-Konst. aufweist als Ammoniak, scheint in alkoholischer Lösung die Neigung des Benzylamins zur Bildung von Acetaten eine geringere als die des Ammoniaks zu sein.

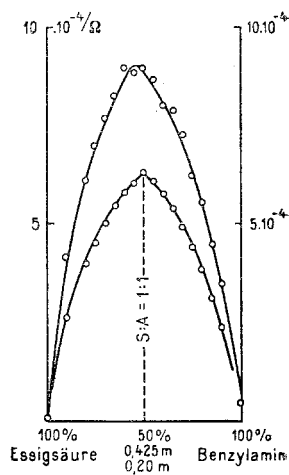


Fig. 14.

### Essigsäure-*o*-Phenylendiamin.

Tabelle XIV.

Graph. Darstellung Fig. 15.

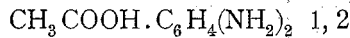
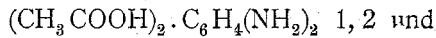
Konzentration *a*) 0·255 molar. Nach Versuchen mit H. Evers.  
 » *b*) 0·125 » » » » M. Eckmann.

Molarprocente		<i>a</i>	<i>b</i>	Verbindungen
Säure	Amin			
		Leitfähigkeit		
100	—	0·10·10 <sup>-5</sup> /Ohm	0·13·10 <sup>-5</sup> /Ohm	
95	5	—	1·22	
90	10	3·16	—	
85	15	—	2·04	
80	20	4·30	—	
75	25	4·64	2·39	

(Zu Tabelle XIV.)

Molarprocente		Leitfähigkeit		Verbindungen
Säure	Amin	a	b	
70	30	4·93·10 <sup>-5</sup> /Ohm	2·56·10 <sup>-5</sup> /Ohm	
65	35	5·00	2·69	2 : 1
60	40	4·91	2·73	
55	45	5·00	2·74	
50	50	5·15	2·77	1 : 1
45	55	4·95	2·73	
40	60	4·79	2·60	
35	65	4·63	2·62	
30	70	4·40	2·47	
25	75	4·08	2·39	
20	80	3·76	2·18	
15	85	3·30	—	
10	90	2·61	—	
—	100	0·08	—	

Die in  $\frac{1}{4}$  molarer Lösung bestehenden Verbindungen



lassen sich auch in  $\frac{1}{8}$  molarer alkoholischer Lösung nachweisen. *o*-Phenylendiamin erweist sich mithin der Essigsäure gegenüber als zweisäurig und bildet neutrale und basische Verbindungen.

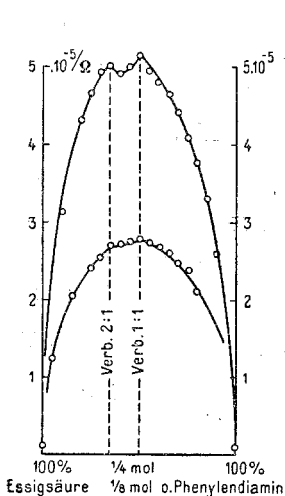


Fig. 15.

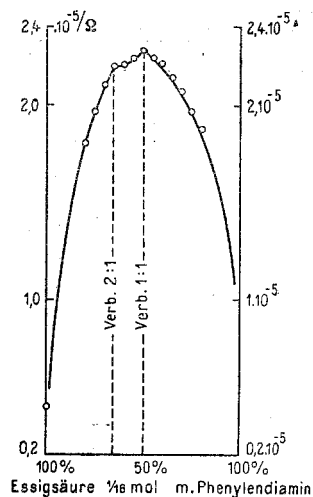


Fig. 16.

Essigsäure-*m*-Phenylendiamin.

## Tabelle XV.

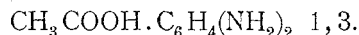
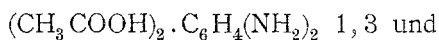
Nach Versuchen mit M. Eckmann.

Konzentration  $\frac{1}{16}$  molar.

Graph. Darstellung Fig. 16

Molarprozent		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
100	—	$0 \cdot 15 \cdot 10^{-5} / \text{Ohm}$	
80	20	1·81	
75	25	1·97	
70	30	2·11	
65	35	2·20	2 : 1
60	40	2·21	
55	45	2·24	
50	50	2·28	1 : 1
45	55	2·24	
40	60	2·21	
35	65	2·14	
30	70	2·07	
25	75	1·97	
20	80	1·89	

Auch hier wurden bei Anwendung von  $\frac{1}{16}$  mol. alkoholischer Versuchslösung zwei Verbindungen festgestellt:

Essigsäure-*p*-Phenylendiamin.

## Tabelle XVI.

Graph. Darstellung Fig. 17 bis 20.

Konzentration a) 0·25 molar. Nach Versuchen mit M. Eckmann.

» b) 0·27 » » » » H. Evers.

» c) 0·125 » » » » » »

» d) 0·063 » » » » » »

Molarprozent		Leitfähigkeit				Verbindungen
Säure	Amin	a	b	c	d	
100	—	$0 \cdot 018 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 014 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 012 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 08 \cdot 10^{-5} / \text{Ohm}$	
90	10	1·51	1·75	0·83	4·56	
80	20	2·21	2·45	1·17	5·95	
75	25	2·44	2·70	1·27	6·50	
70	30	2·54	2·86	1·35	6·93	
65	35	2·70	2·96	1·40	7·28	2 : 1
60	40	2·74	3·05	1·45	7·50	
55	45	2·76	3·09	1·48	7·38	
50	50	2·75	3·15	1·51	7·60	1 : 1

(Zu Tabelle 16.)

Molarprocente Säure	Amin	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Ver- bindungen
		Leitfähigkeit				
45	55	$2 \cdot 70 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 06 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 32 \cdot 10^{-5}$	Ohm
40	60	2·61	2·95	1·43	7·30	
35	65	2·53	2·80	1·37	7·01	
30	70	2·41	2·65	1·31	6·74	
25	75	2·25	2·47	1·24	6·38	
20	80	2·01	2·28	1·15	5·83	
15	85	—	1·97	1·05	5·20	
10	90	1·47	1·55	0·88	4·18	
—	100	0·044	0·045	0·036	0·36	

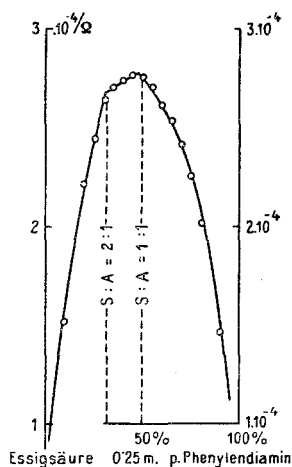


Fig. 17.

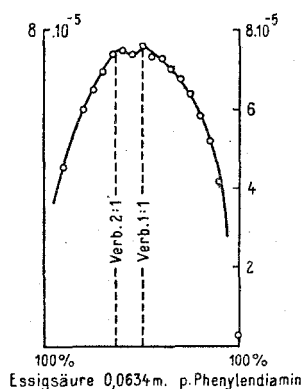


Fig. 18.

Die mit der Leitfähigkeit nachgewiesenen Verbindungen sind:

1.  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  1, 4,
2.  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  1, 4.

Die Maxima liegen meist scharf bei 50%. Die Verbindung 2:1 ist erst bei weitergehender Verdünnung (zirka  $\frac{1}{16}$  mol.) gut nachweisbar, was auf stufenweise Dissoziation des Diamins schließen läßt: erst bei großer Verdünnung wird die nur mehr ganz schwach basische zweite  $\text{NH}_2$ -Gruppe elektrolytisch abdissozierbar. Der Umstand, daß die zweite Aminogruppe erst in größerer Verdünnung deutlich wirksam wird, mithin in höheren Konzentrationen zum Verschwinden kommt, fügt sich gut in die Beobachtungen von Kremann<sup>1</sup> ein, der in Messungen von Schmelzen, also in höchster Konzentration, das *p*-Derivat nur mehr einsäurig vorfand.

<sup>1</sup> R. Kremann, G. Weber und K. Zechner. Monatsh. f. Chem. 46, 193, 1925.



Der Vergleich der Lösungen von allen drei Derivaten ergibt, daß sich die Phenylendiamine, hinreichende Verdünnung vorausgesetzt, der Essigsäure gegenüber ein- und zweisäurig verhalten.

Als Vertreter von Säureamiden wurden Acetamid und Harnstoff in den Bereich der Untersuchungen gezogen. Beide zeigen in wässriger Lösung nur mehr sehr geringe basische Eigenschaften; die Diss.-Konst. für Harnstoff beträgt darin nach Walker und Wood<sup>1</sup>  $K = 1 \cdot 5 \cdot 10^{-14}$ , die des Acetamids nach Walker<sup>2</sup>  $K = 3 \cdot 1 \cdot 10^{-15}$ . Es ist also mit schwachen Säuren kaum noch eine Verbindungsbildung zu erwarten, beziehungsweise muß eine derartige Verbindung einer äußerst weitgehenden solvolytischen Spaltung, die im Grenzfall dem vollständigen Zerfall in Base und Säure gleichkommt, unterliegen.

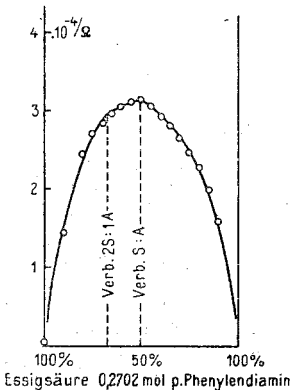


Fig. 19.

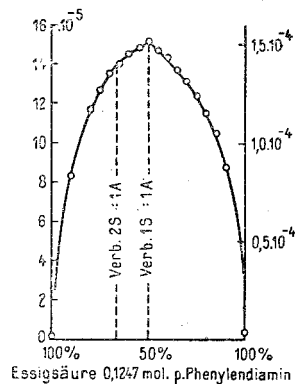


Fig. 20.

### Essigsäure-Harnstoff.

#### Tabelle XVII.

Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.

Konzentration 0·5 molar.

Graph. Darstellung Fig. 21

Molarprocente		κ	Leitfähigkeit			Verbindung
Säure	Amin		κ <sub>S</sub>	κ <sub>B</sub>	κ <sub>S</sub> +κ <sub>B</sub> -κ <sub>A</sub>	
100	—	1·20·10 <sup>-6</sup> /Ohm	1·20·10 <sup>-6</sup>	0·24·10 <sup>-6</sup>	1·20·10 <sup>-6</sup> /Ohm	
90	10	2·13				
80	20	2·75	1·15	0·74	1·65	
75	25	2·98				
70	30	3·24				
65	35	3·50				
60	40	3·68	1·10	1·40	2·25	

<sup>1</sup> Walker und Wood, Journ. Chem. Soc., 83, 484, 1903.

<sup>2</sup> Walker, Zeitschr. f. phys. Chem., 4, 319

(Zu Tabelle XVII.)

Molarprocente			Leitfähigkeit			Verbindung
Säure	Amin	$\kappa$	$\kappa_S$	$\kappa_B$	$\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$	
55	45	3.78.10 <sup>-6</sup> /Ohm				
50	50	2.98			2.50.10 <sup>-6</sup> /Ohm	1:1
45	55	4.08				
40	60	4.15	1.03.10 <sup>-6</sup>	1.92.10 <sup>-6</sup>	2.70	
35	65	4.25				
30	70	4.30				
25	75	4.20				
20	80	4.26	0.93	2.43	3.11	
10	90	3.99	0.87	2.65	3.28	
5	95	—	0.75	2.78	3.29	
—	100	2.90	0.24	2.90	2.90	

$\kappa$  = gemessene Leitfähigkeit des Systems Säure + Amin + Alkohol,  
 $\kappa_S$  = » » der Säure + Alkohol,  
 $\kappa_B$  = » » Base + Alkohol,  
 $\kappa_A$  = » » des Alkohols.

Aus dem Umstand, daß die gemessene Leitfähigkeitskurve  $\kappa$  höher liegt als die Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten, folgt, daß sich Essigsäure neben Harnstoff nicht ohne Veränderung löst. Der Schluß auf Bildung einer Verbindung, deren Lösung besser leitet, liegt nahe.

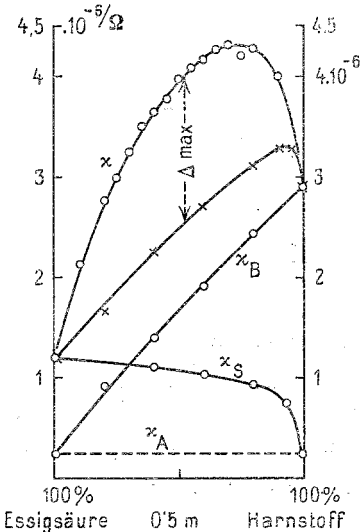
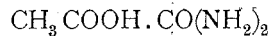


Fig. 21.

Bei etwa 48% Säure wird die Differenz aus  $\kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A) = \Delta$  am größten. Das ist offenbar der Punkt, in welchem die die Leitfähigkeit erhöhende Verbindung am reichlichsten vorhanden ist und mithin auch das Verbindungsverhältnis der Essigsäure mit Harnstoff in 0.5 molarer alkoholischer Lösung bestimmt: es liegt die äquimolare Verbindung

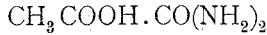


vor.

### Essigsäure-Harnstoff.

(Zu Tabelle XVIII.)

Auch hier überhöhen die gemessenen  $\kappa$ -Werte diejenigen von  $(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ . Die Differenz  $\Delta$  wird zwischen 60 und 50% Essigsäure am größten, was wiederum die Existenz einer Verbindung von



in 0·3 molarer alkoholischer Lösung wahrscheinlich macht. Der flache Verlauf der Kurven in der Gegend der Verbindungsbildung deutet auf einen weitgehenden solvolytischen Zerfall.

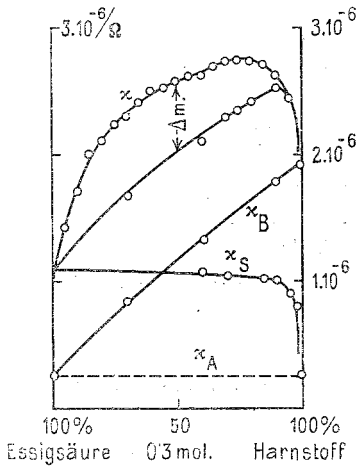


Fig. 22.

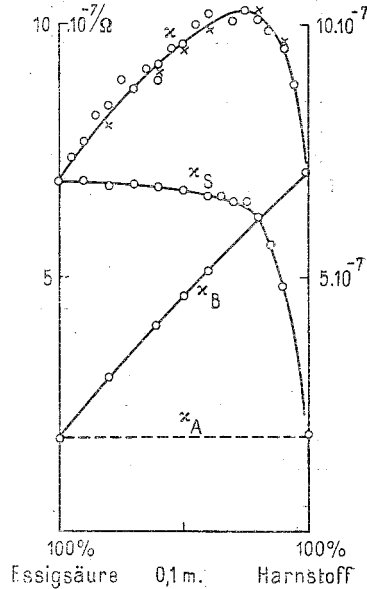


Fig. 23.

Tabelle XVIII.

Nach Versuchen mit B. Pirnat.

Konzentration 0·3 molar.

Graph. Darstellung Fig. 22

Molarprocente		x	Leitfähigkeit			Verbindung.
Säure	Amid		x <sub>S</sub>	x <sub>B</sub>	x <sub>S</sub> +x <sub>B</sub> -x <sub>A</sub>	
100	—	1·12·10 <sup>-6</sup> /Ohm	1·12·10 <sup>-6</sup>	0·25·10 <sup>-6</sup>	1·12·10 <sup>-6</sup> /Ohm	
95	5	1·43				
90	10	1·73				
85	15	1·98				
80	20	2·10			1·53	
75	25	2·25				
70	30	2·31	1·10	0·82	1·87	
65	35	2·32				
60	40	2·49			1·87	
55	45	2·52				1:1
50	50	2·57				
45	55	2·61				

(Zu Tabelle XVIII.)

Molarprozent			Leitfähigkeit			Ver- bindung
Säure	Amid	$\kappa$	$\kappa_S$	$\kappa_B$	$\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$	
40	60	2·65·10 <sup>-6</sup> /Ohm	1·07·10 <sup>-6</sup>	1·30·10 <sup>-6</sup>	2·12·10 <sup>-6</sup> /Ohm	
35	65	2·70				
30	70	2·74	1·06	1·49	2·30	
25	75	2·75	1·04	1·57	2·36	
20	80	2·75	1·03	1·64	2·42	
15	85	2·73				
10	90	2·63	1·02	1·77	2·54	
5	95	2·45	0·90	1·83	2·48	
—	100	1·93	0·25	1·93	1·93	

**Essigsäure-Harnstoff.**

## Tabelle XIX.

Nach Versuchen mit B. Pirnat.

Eigenleitfähigkeit des Alkohols 1·8·10<sup>-7</sup>/Ohm.

Konzentration 0·1 molar.

Graph. Darstellung Fig. 23

Molarprozent			Leitfähigkeit		
Säure	Amid	$\kappa$	$\kappa_S$	$\kappa_B$	$\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$
100	—	0·69·10 <sup>-6</sup> /Ohm	0·69·10 <sup>-6</sup>	0·18·10 <sup>-6</sup>	0·69·10 <sup>-6</sup> /Ohm
95	5	0·74			
90	10	0·77	0·69		
85	15	0·82			
80	20	0·84	0·68	0·30	0·80
75	25	0·85	0·69		
70	30	0·87	0·68		
65	35	0·91	0·68		
60	40	0·92	0·68	0·40	0·90
55	45	0·95	0·68		
50	50	0·96	0·67	0·46	0·95
45	55	1·00	0·66		
40	60	1·02	0·66	0·51	0·99
35	65	—	0·65		
30	70	1·00			
25	75	1·03	0·62		
20	80	1·01	0·60	0·61	1·03
15	85	0·99	0·56		
10	90	0·95	0·48	0·66	0·96
5	95	0·88			
—	100	0·71	0·18	0·71	0·71

In 0·1 molar. Lösung werden die Leitfähigkeitskurven für  $\kappa$  und für  $(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$  innerhalb der Meßfehler identisch. Demnach besteht in dieser Verdünnung die in höheren Konzentrationen festgestellte Verbindung nicht mehr. Als Ursache der Unbeständigkeit

ist wohl solvolytische Spaltung anzunehmen, die um so wahrscheinlicher ist, als Harnstoff auch gegen Wasser nur äußerst schwach basische Eigenschaften aufweist.

Vergleicht man diese Versuchsergebnisse mit den Resultaten, die R. Kremann<sup>1</sup> erzielte, so ist die Abhängigkeit der Verbindungsbildung von der Konzentration noch deutlicher zu erkennen. Aus der Schmelze, das ist aus der höchstmöglichen Konzentration, scheidet sich die Verbindung 2 Essigsäure—1 Harnstoff ab, während in mittelstarken Lösungen das äquimolare Mischungsverhältnis der Komponenten die größten Leitfähigkeitserhöhungen gibt. Ist in diesen Lösungen mithin die Normalverbindung (2:1) so gut wie vollständig in Harnstoff und in die basische Verbindung (1:1) zerfallen, so solvolysiert bei weiterer Verdünnung auch die basische oder äquimolare Verbindung, bis schließlich auch ihr Nachweis unmöglich wird.

### Essigsäure-Acetamid.

Tabelle XX.

Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.

Konzentration 1 molar.		Graph. Darstellung Fig. 24.	
Molarprocente		Leitfähigkeit	
Säure	Amid	$\alpha$	$\%_B$
100	—	2·42·10 <sup>-6</sup> /Ohm	0·29·10 <sup>-6</sup> /Ohm
90	10	5·24	
80	20	8·82	5·42
70	30	11·14	
60	40	13·65	10·65
50	50	16·40	
40	60	19·07	15·82
30	70	21·45	
20	80	23·68	19·99
10	90	25·55	
—	100	25·84	25·84

Die Kurve der  $\alpha$ -Werte verläuft fast linear und erhebt sich nirgends um mehr als um den Betrag der Leitfähigkeit der entsprechenden Essigsäureverdünnung über die Leitfähigkeitskurve der Acetamidkomponente. Es besteht mithin zwischen Acetamid und Essigsäure keine Verbindung.

<sup>1</sup> R. Kremann, G. Weber und K. Zechner, l. c.

## Essigsäure-Acetamid.

## Tabelle XXI.

Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.  
Eigenleitfähigkeit des Alkohols  $1 \cdot 0 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm}$ .

Konzentration 0·3 molar.

Graph. Darstellung Fig. 24

Molarprozent		Leitfähigkeit			
Säure	Amid	$\kappa$	$\kappa_S$	$\kappa_B$	$\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$
100	—	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-6}/\text{Ohm}$	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-6}/\text{Ohm}$
90	10	1·84			
80	20	2·72			
60	40	4·14	1·05	3·00	3·95
50	50	4·85		3·82	
40	60	5·75		1·60	
30	70	6·50	1·04	5·45	9·39
20	80	7·18	1·01	6·22	7·03
10	90	8·00	0·98	7·03	7·91
5	95	7·92	0·86	7·20	7·96
—	100	7·45	0·10	7·45	7·45

Die Werte von  $\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$  sind durchgehends nur unwesentlich niedriger als die Werte von  $\kappa$ . Die auftretende ganz geringfügige Differenz liegt innerhalb der Versuchsfehler und läßt einen Schluß auf Verbindungsbildung nicht zu.

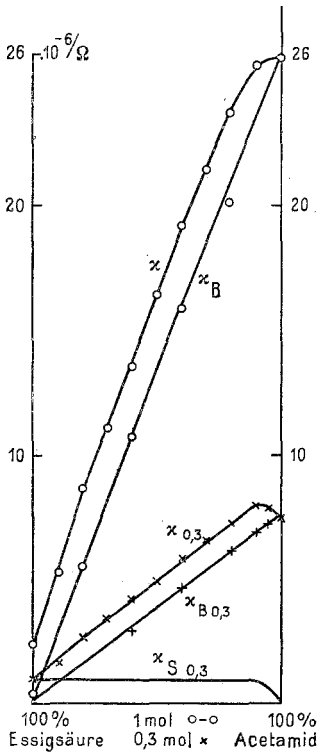


Fig. 24.

## Zusammenfassung.

Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen wurde das Verhältnis festgestellt, nach welchem Essigsäure mit Ammoniak, Äthylamin, Diäthylamin, Anilin, *p*-Toluidin, Mono- und Dimethylanilin, Benzylamin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, Harnstoff und Acetamid in alkoholischer Lösung in Verbindungen eingeht.

Das Verbindungsverhältnis entsprach in den meisten Fällen der Wertigkeit der Amine. Zu Verbindungen in anderen Verhältnissen vereinigen sich noch die Aniline und Naphthylamine; keine Verbindungen bildet in den gemessenen Konzentrationen Acetamid und nur in höheren Konzentrationen vereinigt sich Harnstoff mit Essigsäure.

Gelegentlich der Kombination der Essigsäure mit ganz schwachen Basen wurde die Assoziation der Säure festgestellt und als Polarisierungserscheinung beschrieben. Der Grad der Assoziation läßt sich für die jeweilig untersuchte Konzentration aus dem Vergleich des Verhaltens der konzentrierteren Lösungen mit demjenigen der verdünntesten, die keine Assoziation aufweisen, ohne weiteres feststellen.

Der Assoziationsgrad der Säure ist nicht bloß durch die Konzentration der Lösung, in der sie sich befindet, sondern auch durch die mehr oder minder stark negativen Eigenschaften des Lösungsgenossens (Amins) bestimmt. Hieraus ergibt sich die Bedeutung der Messungen von Grenzleitfähigkeiten, beziehungsweise der Bestimmung des Dissoziationsgrades der organischen Säuren und Amine in alkoholischer (nichtwässriger) Lösung, die derzeit in Angriff genommen ist.

Über die Hygroskopizität des Alkohols wurden Versuche angestellt, die ergeben, daß die durch die Leitfähigkeit nachweisbare Verunreinigung desselben beim offenen Stehen an der Luft eine verhältnismäßig geringfügige ist. Viel stärker macht sich im Leitvermögen die Verunreinigung, die der Alkohol beim Umgießen im dünnen Strahl, beziehungsweise beim Ausfließen(Tropfen)lassen aus Büretten usw. erleidet, bemerkbar.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal für die Überlassung von Räumlichkeiten und Apparaturen sowie Herrn Professor Dr. Hans Benndorf für die Beistellung von Geräten zu dieser Arbeit ergebenst zu danken. Herrn Professor Dr. Robert Kremann erlaube ich mir, für die Überlassung von Raum und Apparatur sowie für manche wertvolle Ratschläge während dieser Arbeit den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

---