

Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen

II. Mitteilung

Aliphatische Säuren

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Mara Eckmann, Herbert Evers, Hermann Halbensteiner
Viktor Meyer, Matthias Muchitsch und Benno Pirnat

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 26 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Oktober 1926)

In der vorausgegangenen Mitteilung¹ wurden die mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen untersuchten Systeme Essigsäure mit einer Reihe von Aminen in alkoholischer Lösung besprochen. Mehrere der von R. Kremann,² G. Weber und K. Zechner auf thermoanalytischem Wege aufgefundenen und bei der Schmelztemperatur der betreffenden Systeme beständigen Verbindungen konnten auch durch die Widerstandsbestimmungen ihrer alkoholischen Lösungen bei 25° festgestellt werden; andere scheinen wohl in Lösung nicht aber im Schmelzflusse zu bestehen und umgekehrt. So konnte u. a. an Stelle der sich nach E. A. Counour³ aus der Schmelze abscheidenden Verbindungen von 2 Essigsäure-1 Anilin und 1 Essigsäure-2 Anilin in der Lösung nur die erste (2:1) neben einer von Counour nicht nachgewiesenen äquimolaren Verbindung (1:1) festgestellt werden.

Im allgemeinen ergab sich, daß in Lösung kompliziertere Verhältnisse (Assoziation, Solvolyse etc.) und zahlreichere Verbindungen als im Schmelzflusse bestehen. Nur ganz schwache Basen verlieren der Essigsäure gegenüber mit fortschreitender Verdünnung allmählich ihre Verbindungsfähigkeit, die in der Schmelze, wie die erwähnten Arbeiten von R. Kremann z. B. für Harnstoff beweisen, noch stark hervortreten kann.

Durch diese Umstände gewinnt eine Fortsetzung der von mir aufgenommenen Untersuchungen an Interesse und ich habe nunmehr die verhältnismäßig starke Ameisensäure, die schwache Buttersäure und die zweibasische Bernsteinsäure mit organischen Basen der Untersuchung unterzogen.

¹ F. Hölzl, Monatshefte für Chemie, 47, 119 bis 149, 1926.

² R. Kremann, G. Weber, K. Zechner, Monatshefte für Chemie, 46, 193 (1925).

³ E. A. Counour, Journ. Chem. Soc., 119, 400 bis 409.

Der analoge Aufbau des Wassers und der Alkohole kann die Annahme, daß sich die Stärke homologer Säuren in Alkohol im selben Sinne wie in Wasser ändere, berechtigt erscheinen lassen. Die scheinbar entgegengesetzten Forschungsergebnisse von Schall¹ schreibe ich dem Umstand zu, daß dortselbst recht verschieden gebaute Säuren (Essigsäure, Glycolsäure, Dichloressigsäure, Pikrinsäure, Oxalsäure) zum Vergleich herangezogen wurden. Die Annahme der ungefähr parallelen Änderung der Dissoziationskonstanten homologer Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohol stützt sich vor allem auf die Arbeiten von H. Goldschmidt,² in denen ein angenäherter Parallelismus des Dissoziationsbestrebens verschiedener organischer Säuren in Wasser und in Alkohol nachgewiesen wird. In derselben Arbeit wird eine ähnliche Gesetzmäßigkeit für Anilin und die drei Toluidine besprochen und die Übereinstimmung der Reihenfolge der Dissoziationskonstanten in den beiden Lösungsmitteln ihrem Verhältnisse nach als fast quantitativ bezeichnet. Methyl- und Dimethylanilin, für welche die vorliegende Arbeit eine Schwächung des basischen Charakters durch die Einführung der Methylgruppen erkennen läßt, wurden auch von H. Goldschmidt in alkoholischer Lösung schwächer als Anilin befunden, konnten aber wegen der bei den verschiedenen Autoren stark voneinander abweichenden Angaben ihres Dissoziationsvermögens in Wasser nicht in beiden Lösungsmitteln verglichen werden.

Somit können beim Vergleich dieser Stoffe in alkoholischer Lösung auch ihre wässrigen Dissoziationskonstanten — allerdings mit Einschränkungen — in Betracht gezogen werden.

Arbeits- und Darstellungsmethode sind die gleichen wie in der ersten Mitteilung. Es wird — von der Überlegung ausgehend, daß die Lösungen von Salzen schwacher Säuren und Basen besser leiten als die gleich konzentrierten Lösungen ihrer Komponenten — aus dem Auftreten eines Maximums oder einer Unstetigkeit in der Leitfähigkeitskurve auf Verbindungsbildung geschlossen und das Verbindungsverhältnis aus der Lage dieser Punkte abgeleitet. Die Messungen finden in Lösungen von Säuren und Aminen in mit frisch gebranntem Kalk absolut gemachtem Alkohol statt, dessen Leitfähigkeit κ_A im allgemeinen und wenn nichts anderes erwähnt wird, $2 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm}$ nicht übersteigt. Oft wurde der Alkohol nach der Destillation noch einer lang andauernden elektrolytischen Reinigung unterworfen, wodurch stets eine bedeutende Verringerung seines Leitvermögens erzielt wurde.

Auch die Auswirkung von wässrigen und anderen Verunreinigungen des Alkohols auf die Leitfähigkeit der damit bereiteten Säuren- und Basenlösungen wurde in vielen Fällen studiert. Als solche Verunreinigungen kommen Nichtelektrolyte und Elektrolyte und von den letzteren mehr als die Salze, Stoffe mit basischem

¹ Schall, Zeitschr. f. phys. Chemie, 14, 701.

² H. Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chemie, 99, 144 (1921).

oder saurem Charakter in Betracht. Die Nichtelektrolyte stören relativ wenig, Salze sind bei dem eingeschlagenen Reinigungsverfahren in frisch destilliertem Alkohol kaum zu erwarten. Flüchtige Basen aber gehen bei der Destillation mit Kalk ins Destillat über und bewirken typische Verschiebungen der κ - ν -Kurven der damit bereiteten Säurelösungen. Dadurch lassen sich noch Spuren von Aminen nachweisen, wenn selbst die analytischen Reaktionen schon zu versagen beginnen.

Säuren und speziell Essigsäure können der Oxydation des Alkohols entstammen und bewirken ähnliche Abweichungen der κ - ν -Werte der mit ihnen bereiteten Aminlösungen von denen der mit reinstem Alkohol hergestellten Systeme. Die beobachteten Regelmäßigkeiten hängen aber von der Stärke der Säuren und Basen ab und sollen an anderer Stelle besprochen werden.

Die Luftoxydation des Alkohols führt nach Bone und Stocings¹ zur Bildung von Acetaldehyd und weiter von Formaldehyd und Kohlenoxyd, während Duchemin und Dourlen² einen Essigsäuregehalt des Alkohols feststellen und ihn auf die Einwirkung der Luft zurückführen. Beim Umleeren in andere Flaschen ändert sich dieser Gehalt und hängt bei älterem Alkohol auch von der zur Aufbewahrung verwendeten Glassorte ab, was Duchemin auf Alkaliaufnahme aus dem Glas zurückführt. So könnten in lange gestandenem Alkohol Säuren und Salze auftreten, die störend auf die Leitfähigkeitsmessungen einwirken würden, so daß das Altern des Alkohols, sobald sich eine wesentliche Leitfähigkeitszunahme zeigte, durch frisches Destillieren unterbrochen werden mußte.

Im folgenden bedeuten wieder

κ die spezifische Leitfähigkeit der sauren und basischen Komponente der alkoholischen Lösung,

κ_S die Leitfähigkeit der sauren und

κ_B die Leitfähigkeit der basischen Komponente stets ohne Abzug von

κ_A der Eigenleitfähigkeit des Alkohols unter Zugrundelegung von

$\kappa_{25^\circ} = 0.012899$ reziproken Ohm für 0.1 norm. wässrige KCl-Lösung.

Der Zähler der angegebenen Verhältniszahlen bezieht sich sowohl im Text als auch in der graphischen Darstellung stets auf die Molzahl der sauren, der Nenner auf die der basischen Komponente des Systems. Die angeführten Prozente sind stets Molprozente.

In den Figuren sind auf der Abszisse die Zusammensetzungen der Lösungen, auf den Ordinaten ihre Leitfähigkeiten in reziproken Ohm aufgetragen.

Alle Versuche wurden in Thermostaten ausgeführt und beziehen sich — falls keine anderen Angaben gemacht sind — auf die Temperatur von 25° C.

¹ Bone und Stocings, Journ. Chem. Soc., London, 85, 722.

² Duchemin und Dourlen, C. r. 140. 1446, C. 1905, II, 750; 1053.

Experimenteller Teil.

A. Systeme mit Ameisensäure.

Der Ameisensäure kommt infolge ihres verhältnismäßig großen Dissoziationsvermögens ($K = 2 \cdot 14 \cdot 10^{-4}$ in Wasser)¹ auch in alkoholischer Lösung eine nennenswerte Leitfähigkeit zu, die aber von der ihrer Salze im selben Lösungsmittel noch bedeutend übertroffen wird.

Sie zeigt mit Alkohol bereits eine beträchtliche Veresterungsgeschwindigkeit,² welche infolge der solvolytischen Spaltung ihrer Salze auch in deren alkoholischer Lösung zu beobachten ist und die bei den folgenden Versuchen um so störender werden kann, je schwächer die mit der Säure kombinierte Base ist. Nur durch stets frische Bereitung der Lösungen, d. h. durch Ausführung von Einzelan Stelle von Serienversuchen konnte in diesen Fällen der störenden Folge wirksam begegnet werden. Die Veresterung der Säure würde sich sonst in den untersuchten Systemen vor allem in einer Verschiebung des Leitfähigkeitsmaximums mit der Zeit in scheinbar säurereichere Gebiete bemerkbar machen.

Ameisensäure – Ammoniak.

Die alkoholische Ammoniaklösung wurde durch Einleiten von Ammoniakgas, das durch Erhitzen von Ammonchlorid und Kalk hergestellt und in mit Ätzkali und Kalk beschickten Trockentürmen, sowie in auf -20° abgekühlten Schlangenrohren entwässert und gereinigt wurde, bereitet. Die Feststellung des Ammoniakgehaltes geschah durch Titration mit Salzsäure und Methylrot als Indikator.

Tabelle I.

(Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.)

Konzentration 0.42 Mol.	Graphische Darstellung Fig. 1.					
Molprozent Säure.....	100	90	80	70	65	60
$\times 10^4$ Ohm	—	9.45	14.35	17.82	19.42	20.33
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	55	50	45	40	35	30
$\times 10^4$ Ohm	21.46	22.01	20.37	18.56	17.01	14.96
Verbindungen	—	1:1	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	25	20	10	0		
$\times 10^4$ Ohm	13.20	11.28	7.19	0.34		
Verbindungen	—	—	—	—		

¹ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem., 3, 170, 241.

² Petersen, C. 1906, II. Bd., 228.

Sudborough und Gittins, Journ. Chem., London, 93, 212.

H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektr. Chem., 15, 5.

Das Maximum, das die Verbindung



anzeigt, ist scharf ausgeprägt und läßt nur auf eine geringfügige Solvolyse schließen. Bildung von sauren, beziehungsweise basischen Salzen konnte nicht festgestellt werden.

Ameisensäure—Äthylamin.

Tabelle II.

(Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.)

Konzentration 0·93 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 1.				
Molprozent Säure.....	100	90	80	70	60	55
z. 10 ⁴ Ohm	0·08	16·61	25·56	31·35	35·30	36·44
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	50	45	40	35	30	25
z. 10 ⁴ Ohm	37·04	33·21	31·30	27·47	25·00	21·96
Verbindungen	1 : 1	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	20	10	5	0		
z. 10 ⁴ Ohm	18·54	11·09	6·60	0·45		
Verbindungen	—	—	—	—		

In diesem System läßt sich die äquimolare Verbindung



feststellen. Das zugehörige Maximum ist scharf ausgeprägt und weist nur auf ganz geringfügige Solvolyse hin, die dank der relativ stark basischen, beziehungsweise sauren Eigenschaften der Komponenten in keinem höheren Grad zu erwarten ist. Dadurch wird auch für den Neutralpunkt ein Säureverbrauch durch Veresterung und mithin eine Verschiebung des Äquivalenzpunktes mit der Zeit in säurereichere Gebiete hintangehalten. Die stark hervortretenden basischen Eigenschaften desamins verhindern hier ebenso wie bei Essigsäure eine Assoziation der Ameisensäure, die in den Systemen mit schwachen Aminen deutlich zum Ausdruck kommt.

Ameisensäure—Äthylendiamin.

Tabelle III.

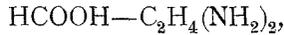
(Nach Versuchen mit M. Muchitsch.)

Konzentration 0·053 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 13.				
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
z. 10 ⁴ Ohm	0·002	1·40	2·50	2·72	3·27	3·73
Verbindungen	—	—	—	—	—	2 : 1
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
z. 10 ⁴ Ohm	4·69	4·87	4·94	4·74	4·49	4·18
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—

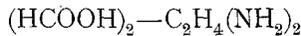
(Zu Tabelle III.)

Molprozent Säure.....	30	20	10	0
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	3·75	2·77	1·91	0·27
Verbindungen	—	—	—	—

Ein Maximum bei 50⁰/₀ spricht für die Anwesenheit der äquimolaren Verbindung



während eine Unstetigkeit bei etwa 67⁰/₀ Säure auf die Existenz der normalen Verbindung



zurückzuführen ist. Unstetigkeiten in der Art einer Einknickung des einen Kurvenastes, wie eine solche die vorliegende Kurve aufweist, konnten auch bei zweibasigen Säuren (Bernsteinsäure), jedoch im basenreicheren Gebiet beobachtet werden.

Ameisensäure — Anilin.

Tabelle IV.

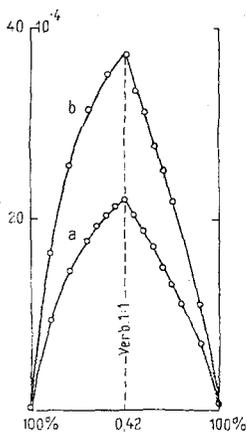
(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration $a = 1\cdot0$ Mol. $b = 0\cdot5$ » $c = 0\cdot2$ » $d = 0\cdot1$ » $e = 0\cdot05$ »

Graphische Darstellung Fig. 2.

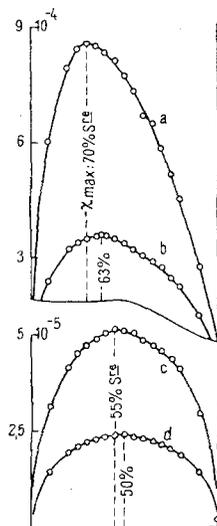
Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^4$	$\kappa_b \cdot 10^4$	$\kappa_c \cdot 10^4$	$\kappa_d \cdot 10^4$	$\kappa_e \cdot 10^5$	Verbdg.
100	0·08	0·04	0·03	—	0·16	
90	5·95	2·41	0·80	3·16	1·48	
80	7·95	3·26	1·08	4·19	1·95	
75	8·44	3·40	1·15	4·50	2·10	
70	8·53	3·49	1·22	4·73	2·19	
65	8·50	3·56	1·25	4·84	2·27	
63	—	3·58	—	—	—	
60	8·35	3·57	1·27	5·07	2·35	
55	8·12	3·44	1·28	5·17	2·41	
50	7·71	3·32	1·25	5·16	2·43	1 : 1
45	7·36	3·23	1·23	5·06	2·40	
40	6·67	3·04	1·20	4·80	2·32	
35	6·45	2·90	1·16	4·72	2·26	
30	5·82	2·71	1·10	4·55	2·14	
25	5·15	2·45	1·03	4·38	2·05	
20	4·48	2·23	0·96	4·10	1·89	
10	2·75	1·46	0·70	2·98	1·42	
0	0·08	0·05	—	—	0·08	

In den untersuchten Konzentrationen tritt bei sonst stetigem Verlaufe der Kurve immer nur ein Maximum der Leitfähigkeit auf, so daß auf das Vorhandensein von nur einer Verbindung zwischen Ameisensäure und Anilin in alkoholischer Lösung geschlossen werden kann. Die Lage des Maximums verschiebt sich aber mit zunehmender Konzentration in säurereichere Gebiete, so daß wohl in konzentrierteren Lösungen Verbindungen des assoziierten Ameisensäure-



a Ameisensäure 0.42 Mol Ammoniak
b Ameisensäure 0.93 Mol Aethylamin

Fig. 1.



Ameisensäure a = 1.0 Mol c = 0.1 Mol Anilin
b = 9.5 Mol d = 0.05 Mol

Fig. 2.

moleküls mit einfachen Molekülen Anilin, ganz den bei den Systemen mit Essigsäure beobachteten Verhältnissen¹ entsprechend, anzunehmen sind.

Der Assoziationsgrad der reinen Ameisensäure wurde von Ramsay, Traube sowie von Longinescu bestimmt und von B. Menschutkin zusammenfassend auch mit anderen Säuren verglichen und dessen ungefähre Parallelismus mit den Dielektrizitätskonstanten erwähnt.² Die Assoziation der Säure bleibt auch in Lösungen von Mitteln geringer Dissoziationskraft teilweise bestehen und wurde gelegentlich auf die Bildung lockerer Molekularverbindungen mit dem Lösungsmittel zurückgeführt.³ Die Erklärung der Maxima-verschiebung mit zunehmender Konzentration als Polymerisierungserscheinung der dipolen Säuremoleküle⁴ kann mithin wohl angenommen werden.

¹ F. Hölzl, Monatshefte für Chemie, 47, 130 bis 133 (1926).

² Menschutkin, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., 39, 1548 bis 1565.

³ Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chem., 39, 330.

⁴ P. Debey, Phys. Zeitschr., 22, 302, 1921.

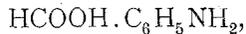
Nach den Versuchsergebnissen müßten demnach aber auch weniger als 0·1 Mol Ameisensäurelösungen assoziierte Moleküle in beträchtlichem Maße enthalten, was kaum den Tatsachen entsprechen dürfte. Die Verschiebung der Maxima ist hier teilweise auch auf die sofort einsetzende Veresterung der Säure zurückzuführen, der ja das System selbst im äquimolaren Punkte infolge der herrschenden Solvolyse unterworfen ist.

Auf die zunehmende alkoholytische Spaltung mit steigender Verdünnung weisen auch die fallenden μ -Werte für die ein Leitfähigkeitsmaximum aufweisenden Punkte der Systeme verschiedener Konzentrationen hin, welche sich unter der Voraussetzung, daß in der bestehenden Konzentration sich alle Säuremoleküle, assoziiert oder nicht assoziiert, mit den vorgegebenen Basenmolekülen primär vollständig verbinden, nach folgender Tabelle berechnen.

Tabelle V.

c für 100% Säure	Lage des Maxim.	c der Verbdg.	ν	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	μ
1·0 Mol	70 : 30	0·3 Mol	3·33	85·3	2·83
0·5 »	62 : 38	0·19 »	5·28	35·8	1·91
0·2 »	55 : 45	0·11 »	9·09	12·7	1·16
0·1 »	53 : 47	0·057 »	17·55	5·2	0·92
0·05 »	51 : 49	0·026 »	38·8	2·4	0·93

Festzustellen ist also für verdünnte Lösungen die äquimolare Verbindung



die bei zunehmender Konzentration sich mit einer von dieser abhängigen Zahl von Ameisensäuremolekülen vereinigt. Diese Vereinigung kommt einer direkten Verbindungsbildung assoziierter Säuremoleküle mit Anilineinzelmolekülen gleich. Es liegen demnach die Verhältnisse ganz ähnlich, wie sie bei den Systemen Essigsäure—Anilin beobachtet wurden.

Ameisensäure—*p*-Toluidin.

Tabelle VI.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration	a	b	c	Graphische Darstellung
	1·0 Mol.	0·2 »	0·1 »	Fig. 3. » » » 4.
Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^4 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
100	0·07	0·30	0·21	
90	9·04	12·12	4·86	
80	11·99	15·97	6·74	
75	12·50	17·80	7·20	

(Zu Tabelle VI.)

Molproz. Säure	$\alpha_a \cdot 10^4 \Omega$	$\alpha_b \cdot 10^5 \Omega$	$\alpha_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
70	12·81	18·44	7·67	
65	12·98	19·14	7·98	
60	12·83	19·62	8·14	
55	12·40	19·72	8·23	
50	11·78	19·73	8·30	1 : 1
45	11·27	19·45	8·14	
40	10·40	18·20	7·91	
35	9·50	17·65	7·46	
30	8·64	17·00	7·28	
25	7·57	15·45	6·81	
20	6·34	13·90	6·18	
10	3·95	10·05	4·45	
0	0·03	0·15	0·09	

Das Assoziationsbestreben der Ameisensäure, das durch die Gegenwart schwacher Basen in seiner Betätigung nicht völlig behindert wird, zeigt sich auch bei der Kombination der Säure mit *p*-Toluidin in alkoholischer Lösung. Während in 1·0 molarer Lösung das Leitfähigkeitsmaximum bei 65% Säure liegt, und eine Verbindung von 2 Ameisensäure- 1 *p*-Toluidin anzeigen würde, leiten verdünntere Lösungen mit etwa 50% Säure den elektrischen Strom am besten und weisen mithin auf die Existenz der äquimolaren Verbindung

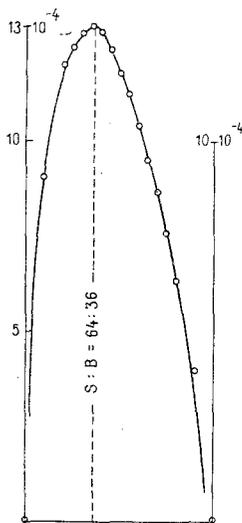
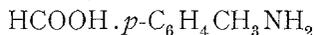
Ameisensäure 1·0 Mol *p*-Toluidin

Fig. 3.

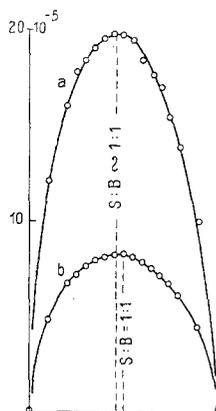
Ameisensäure $a = 0\cdot2$ Mol *p*-Toluidin
 $b = 0\cdot1$ Mol

Fig. 4.

hin. Liegen die Maxima aber selbst noch in ganz verdünnten Lösungen etwas nach der Säureseite verschoben, so dürfte dies ebenso durch eine teilweise Veresterung während der Messung wie durch die Bildung größerer Molekülkomplexe der Säure verursacht sein.

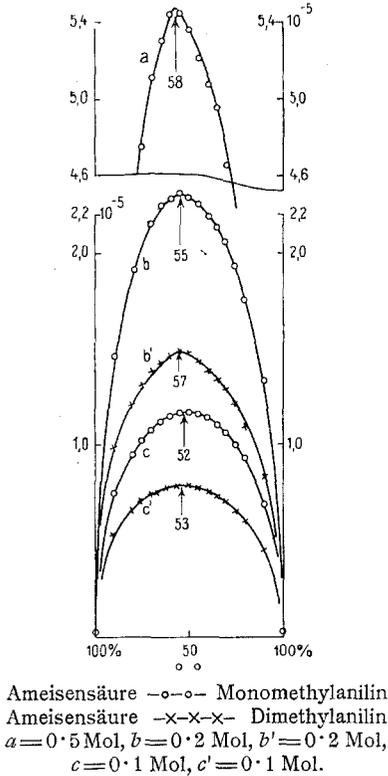


Fig. 5.

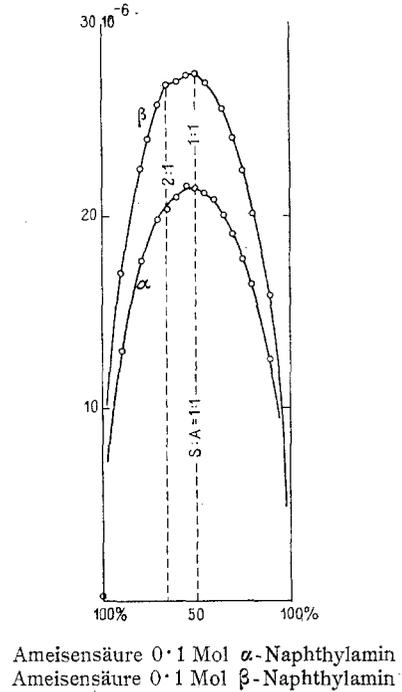


Fig. 6.

Ameisensäure—Monomethylanilin.

Tabelle VII.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration *a* 0.2 Mol $\kappa_A = 2.4 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$.

b 0.1 » $\kappa_A = 1.9 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$.

c 0.05 » $\kappa_A = 2.4 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$.

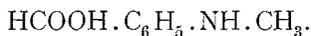
Graphische Darstellung Fig. 5.

Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
100	0.29	0.16	—	
90	3.47	1.46	0.75	
80	4.46	1.91	0.97	
75	4.75	—	1.02	
70	5.11	2.15	1.08	
65	5.30	2.25	1.12	

(Zu Tabelle VII.)

Molproz. Säure	$\alpha_a \cdot 10^5 \Omega$	$\alpha_b \cdot 10^5 \Omega$	$\alpha_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
60	5·44	2·29	1·16	
57	5·46	2·29	—	
55	2·45	2·31	1·17	
50	5·36	2·28	1·17	1 : 1
45	5·21	2·25	1·16	
40	5·07	2·19	1·14	
35	4·95	2·13	1·11	
30	4·66	2·06	1·07	
25	4·35	1·93	1·00	
20	3·90	1·75	0·94	
10	2·70	1·34	0·69	
0	0·11	0·05	0·02	

Die Untersuchungen des Systems weisen in den drei angegebenen Konzentrationen auf den Bestand der dem Normaltypus entsprechenden äquimolaren Verbindung hin:



Ameisensäure—Dimethylanilin.

Tabelle VIII.

(Nach Versuchen mit V. Meyer und B. Pirnat.)

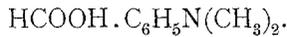
Konzentration a 0·2 Mol. b 0·1 » c 0·05 »

Graphische Darstellung Fig. 5.

Molproz. Säure	$\alpha_a \cdot 10^5 \Omega$	$\alpha_b \cdot 10^5 \Omega$	$\alpha_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
100	0·18	0·20	—	
90	1·94	0·99	0·55	
80	2·50	1·22	0·66	
75	—	1·32	0·71	
70	2·79	1·39	0·75	
65	2·83	1·42	0·77	
60	2·85	1·47	0·78	
55	2·84	1·49	0·80	
50	2·79	1·48	0·79	1 : 1
45	2·72	1·44	0·78	
40	2·61	1·39	0·76	
35	2·50	1·36	0·74	
30	2·27	1·30	0·71	
25	2·14	1·22	0·66	
20	1·92	1·10	0·61	
10	1·32	0·84	0·46	
5	0·96	—	—	
0	—	0·07	0·03	

Die Einführung von Methylgruppen in die die Restfelder tragende und an den aromatischen Kern gebundene Aminogruppe bedeutet eine Abnahme der basischen Eigenschaften des Körpers, die sich durch eine größere Solvolyse seiner Verbindungen mit Säuren in Lösungen bemerkbar macht. Hiedurch wird im obigen Systeme die Veresterung der in größerem Maße frei vorhandenen Ameisensäure und dadurch während der Messung eine Verschiebung der Leitfähigkeitsmaxima nach der linken Seite gefördert, die jedoch in erster Linie, da sie mit steigender Konzentration zunimmt und auch bei Einzelversuchen zu beobachten ist, auf teilweise Assoziation der Säure, die durch die ganz schwache Base kaum mehr gehemmt wird, zurückzuführen ist. Beim Monomethylderivat waren diese Verschiebungen dank des etwas weniger schwachen Charakters der Base nur in geringerem Maße zu beobachten.

Festzustellen ist die Verbindung



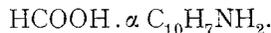
Ameisensäure— α -Naphthylamin.

Tabelle IX.

(Nach Versuchen mit B. Pirnat.)

Konzentration 0·1 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 6.					
Molprozent Säure.....	100	90	80	70	65	60	
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	0·11	1·30	1·77	1·98	2·03	2·10	
Verbindungen	—	—	—	—	—	—	
Molprozent Säure.....	55	50	45	40	35	30	
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	2·15	2·14	2·12	2·08	2·00	1·93	
Verbindungen	—	1 : 1	—	—	—	—	
Molprozent Säure.....	25	20	10	0			
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	1·77	1·65	1·25	0·09			
Verbindungen	—	—	—	—			

Das Maximum der Leitfähigkeit bei 50% Säure weist auf die äquimolare Verbindung hin:



Ameisensäure— β -Naphthylamin.

Tabelle X.

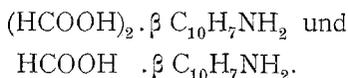
(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·1 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 6.				
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	0·22	1·70	2·25	2·41	2·58	2·67
Verbindungen	—	—	—	—	—	2 : 1

(Zu Tabelle X.)

Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	2·70	2·73	2·73	2·70	—	2·56
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	2·40	2·24	2·05	1·59	0·22	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Es werden zwei Verbindungen angezeigt:



Mit der Vergrößerung des Moleküls tritt Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen auf, da ja die Verbindung 2:1 als eine dem Normaltypus entsprechende äquimolare Verbindung betrachtet werden kann, die ein Ameisensäuremolekül addiert hat.

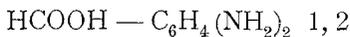
Ameisensäure—*o*-Phenylendiamin.

Tabelle XI.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 1 \cdot 6 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm.}$		Graphische Darstellung Fig. 7.			
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	0·15	7·33	9·67	10·7	11·4	11·8
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	12·1	12·3	12·2	11·9	11·6	11·3
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	10·7	9·70	8·23	6·27	0·10	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Es liegt die äquimolare Verbindung



vor. Die dem Normaltypus entsprechende Verbindung 2:1 ist nicht nachweisbar.

Ameisensäure—*m*-Phenylendiamin.

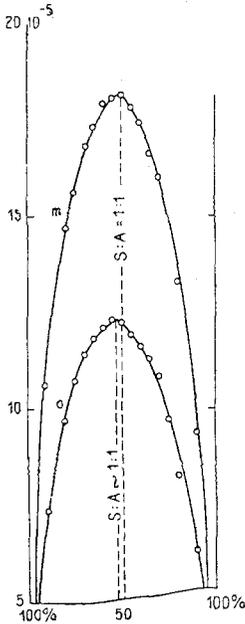
Tabelle XII.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 1 \cdot 6 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm.}$		Graphische Darstellung Fig. 8.			
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	0·12	10·6	14·7	15·6	16·8	17·3
Verbindungen	—	—	—	—	—	—

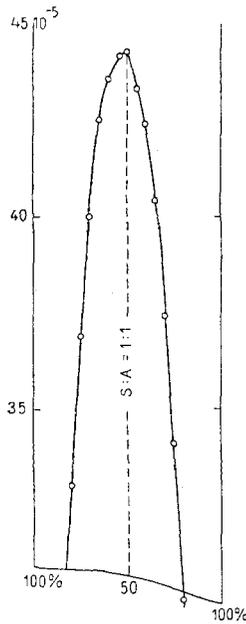
(Zu Tabelle XII.)

Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	17.9	18.0	18.1	17.8	17.4	16.6
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	16.0	—	13.3	9.4	0.04	
Verbindungen	—	—	—	—	—	



Ameisensäure 0.1 Mol *o*-Phenylendiamin
Ameisensäure 0.1 Mol *m*-Phenylendiamin

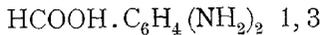
Fig. 7.



Ameisensäure 0.1 Mol *p*-Phenylendiamin

Fig. 8.

Auch hier läßt sich nur die Verbindung 1:1, d. i.



feststellen.

Ameisensäure—*p*-Phenylendiamin.

Tabelle XIII.

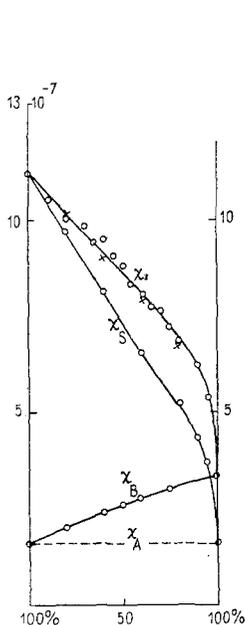
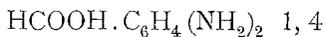
(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0.1 Mol.	$\kappa_A = 1.6 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$						Graphische Darstellung Fig. 8.
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65	
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	0.01	2.11	3.30	3.69	4.00	4.25	
Verbindungen	—	—	—	—	—	—	
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35	
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	4.36	4.42	4.43	4.33	4.24	4.04	
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—	

(Zu Tabelle XIII.)

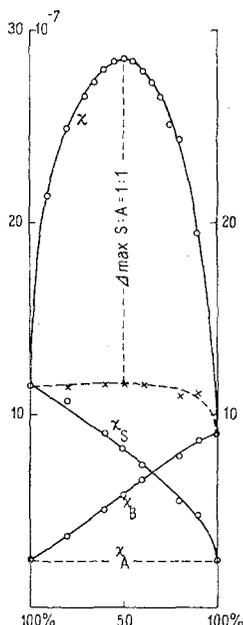
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	3.74	3.41	3.00	1.49	0.05
Verbindungen	—	—	—	—	—

Da auch im vorliegenden Falle nur die äquimolare Verbindung



Ameisensäure 0.1 Mol Diphenylamin

Fig. 9.



Ameisensäure 0.1 Mol Harnstoff

Fig. 10.

nachweisbar ist, existieren die drei Phenylendiamine neben Ameisensäure entweder frei in alkoholischer Lösung oder sie sind mit der Säure im Verhältnis von 1:1 zusammengetreten. Sie erweisen sich demnach durchaus als einsäurig und unterscheiden sich hierin in ihrem Verhalten gegenüber der Essigsäure, mit welcher sie in Lösung auch in die ihrem Normaltypus entsprechende Verbindung 2:1 eingehen.

Ameisensäure — Diphenylamin.

Tabelle XIV.

(Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.)

Konzentration 0.1 Mol.	$\kappa_A = 1.5 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$		Graphische Darstellung Fig. 9.		
Molproz. Säure	$\kappa \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_B \cdot 10^6 \Omega$	$(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A) 10^6 \Omega$	Δ Verbdg.
100	1.12	1.12	0.16	1.12	0.00
90	1.04	—	—	—	—

(Zu Tabelle XIV.)

Molproz. Säure	$\kappa \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_B \cdot 10^6 \Omega$	$(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A) 10^6 \Omega$	Δ	Verbdg.
80	1.00	0.97	0.20	1.01	- 0.01	—
70	0.98	—	—	—	—	—
65	0.94	—	—	—	—	—
60	0.95	0.81	0.24	0.90	0.05	—
55	0.91	—	—	—	—	—
50	0.88	—	0.26	—	—	—
45	0.83	—	—	—	—	—
40	0.80	0.65	0.28	0.78	+ 0.02	—
35	0.77	—	—	—	—	—
30	0.76	—	—	—	—	—
25	0.72	—	0.30	—	—	—
20	0.69	0.52	0.31	0.67	+ 0.02	—
10	0.62	0.43	—	—	—	—
5	0.54	0.37	—	—	—	—
0	0.33	0.16	0.33	0.33	0.00	—

Die Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten in Lösung weisen mit der Gesamtleitfähigkeit des Systems κ durchaus Werte derselben Größenordnung auf, so daß für die Verbindungsbildung $\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ in Betracht gezogen werden muß. Nirgends nimmt aber Δ die Versuchsfehler übersteigende Werte an, so daß weder die eine Komponente die andere in ihrer Leitfähigkeit beeinflusst, noch eine Verbindungsbildung vorliegt.

Als Vertreter von Säureamiden wurden Harnstoff und Acetamid untersucht. Während der erste sich hierfür gut eignete, traten beim zweiten Amid Nebenreaktionen auf, die die Genauigkeit der Messungen wesentlich beeinflussten. Acetamid unterliegt der Verseifung in Ammoniak und Essigsäure, die durch Wasserstoffionen katalysiert wird. In alkoholischer Lösung ist wohl das Auftreten der entsprechenden Alkylaminsalze zu erwarten.¹ Wenn diese Reaktionen im allgemeinen auch nur bei höherer Temperatur in analytisch nachweisbarem Maße verlaufen, sprechen die Leitfähigkeitsmessungen auch schon auf die Vorgänge an, wie sie sich bei niedriger Temperatur vollziehen. Dadurch entstehen Unstimmigkeiten in den Kontrollmessungen, so daß von der Aufnahme des Systems Ameisensäure—Acetamid in diese Arbeit Abstand genommen wurde.

¹ Crocker, Chem. Zentralbl. 1907, II., 291.

E. Reid, > > 1911, I., 1826.

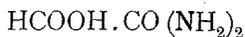
Ameisensäure—Harnstoff.

Tabelle XV.

(Nach Versuchen mit B. Pirnat.)

Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 2 \cdot 4 \cdot 10^{-7}/\Omega$.	Graphische Darstellung Fig. 10.				
Molproz. Säure	$\kappa \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_B \cdot 10^6 \Omega$	$(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A) 10^6 \Omega$	Δ	Verbdg.
100	1·15	1·15	0·24	1·15	0·00	—
90	2·14	—	—	—	—	—
80	2·49	1·08	0·37	1·15	1·34	—
70	2·73	—	—	—	—	—
65	2·76	—	—	—	—	—
60	2·79	0·90	0·50	1·16	1·63	—
55	2·82	—	—	—	—	—
50	2·88	0·82	0·58	1·16	1·67	1:1
45	2·82	—	—	—	—	—
40	2·78	0·74	0·66	1·16	1·62	—
35	2·72	—	—	—	—	—
30	2·63	—	—	—	—	—
25	2·51	—	—	—	—	—
20	2·43	0·55	0·78	1·09	1·34	—
10	1·95	0·48	0·57	1·11	0·84	—
0	0·89	0·24	0·89	0·89	0·00	—

Die κ -Kurve weist im äquimolaren Punkt ein Maximum auf. Gleichzeitig nimmt $\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ einen Maximalwert an, wodurch die Existenz der Verbindung



festgelegt ist.

Es ergibt sich, daß auch hier die beiden Aminogruppen des Amides nur ein Säuremolekül zu binden vermögen. Dieselbe Beobachtung konnte ich bereits bei der Kombinierung der Essigsäure mit Harnstoff machen¹ und eine graduelle Zunahme der Basizität des Amides mit steigender Konzentration der Lösung bis zu den von R. Kremann² untersuchten Schmelzen hervorheben. Die später ausgeführten Untersuchungen mit Bernsteinsäure zeitigen ganz entsprechende Resultate.

B. Systeme mit Buttersäure.

Die *n*-Buttersäure schließt sich als einbasische Karbonsäure in ihrem Verhalten den Aminen gegenüber ganz der Ameisensäure an. Da sie aber viel weniger dissoziiert ist ($K = 1 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$),³ kommt in alkoholischer Lösung eine Störung der Messungen durch Veresterung kaum in Betracht; dagegen sind aber ihre Salze, wie

¹ Monatshefte für Chemie, 47, 147 (1926).

² R. Kremann, H. Weber, K. Zechner, l. c.

³ Franke, Zeitschr. f. phys. Chem., 16, 463.

auch die folgenden Versuche zeigen, viel weiter solvolysiert. Verschiebung der Leitfähigkeitsmaxima mit zunehmender Konzentration in säurereichere Gebiete ist bei ihrer Kombination mit schwachen Aminen gleichfalls zu beobachten und kann wie in den vorausgegangenen Fällen vornehmlich durch kettenförmige Assoziation der Säuremoleküle erklärt werden.

Buttersäure—Ammoniak.

Tabelle XVI.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration 0·83 Mol.	$\kappa_A = 3 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm.}$			Graphische Darstellung Fig. 11.		
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
z. 10^4 Ohm	0·024	7·25	11·60	13·62	14·75	16·27
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
z. 10^4 Ohm	17·30	17·78	18·10	17·50	16·76	15·86
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
z. 10^4 Ohm	15·20	13·85	12·41	8·80	0·33	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Das Maximum ist schön ausgeprägt und deutet auf die Verbindung



die dem Normaltypus entspricht.

Buttersäure—Äthylamin.

Tabelle XVII.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration 0·93 Mol.	$\kappa_A = 3 \cdot 0 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm.}$			Graphische Darstellung Fig. 12.		
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
z. 10^4 Ohm	0·04	6·21	10·50	—	13·84	15·12
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
z. 10^4 Ohm	16·23	17·54	18·44	17·19	16·35	15·17
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	29	10	0	
z. 10^4 Ohm	13·94	13·12	11·95	8·98	0·59	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Auch hier ist durch das scharf ausgeprägte Maximum nur die äquimolare Verbindung



nachweisbar.

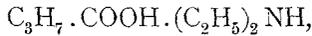
Buttersäure – Diäthylamin.

Tabelle XVIII.

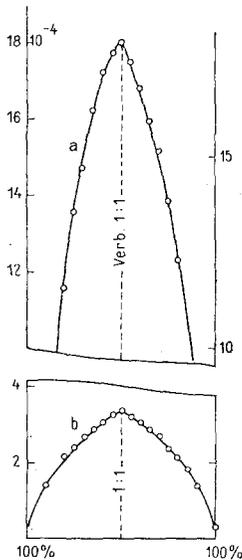
(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·2 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 12.				
Molprozent Säure	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	—	2·65	4·00	4·48	4·86	5·50
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	5·95	6·46	6·78	6·38	5·97	5·48
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	5·02	4·64	4·15	2·75	0·17	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Dem Normaltypus dieses Systems entspricht die äquimolare Verbindung

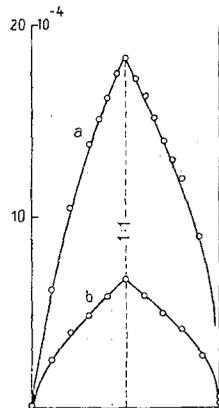


deren Existenz in Lösung durch das scharfe Leitfähigkeitsmaximum bei 50% Säure nachgewiesen ist. Andere Verbindungen zwischen den beiden Komponenten bestehen nicht in Lösung.



a Buttersäure 0·83 Mol Ammoniak
b Buttersäure 0·1 Mol Benzylamin

Fig. 11.



a Buttersäure 0·9 Mol Äthylamin
b Buttersäure 0·2 Mol Diaethylamin

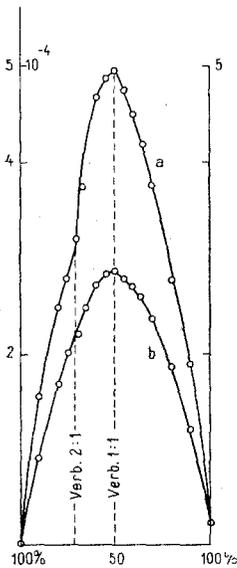
Fig. 12.

Buttersäure—Benzylamin.

Tabelle XIX.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 3 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$			Graphische Darstellung Fig. 11.		
Molprozent Säure	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	0·07	14·00	22·88	24·12	27·12	29·02
Verbindungen	—	—	—	—	—	—

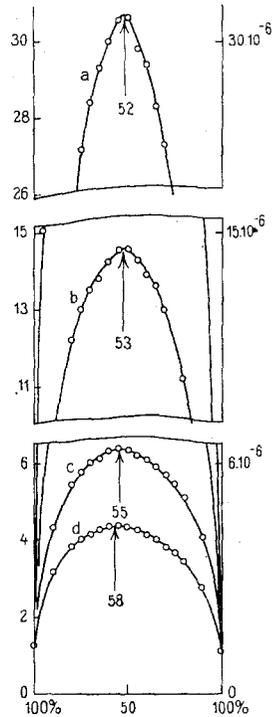


a Ameisensäure 0·05 Mol Äthylendiamin
b Buttersäure 0·05 Mol Äthylendiamin

Fig. 13.

Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	31·13	32·70	33·48	32·12	30·70	29·00
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	15	10	0
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	27·44	24·05	21·52	17·98	14·23	2·69
Verbindungen	—	—	—	—	—	—

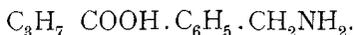
Benzylamin, das einfachste aromatische Amin mit der Aminogruppe in der Seitenkette, kann als phenyliertes Methylamin



Säure 0·2 Mol Amin
a Buttersäure — *p*-Toluidin
b Buttersäure — Anilin
c Buttersäure — Monomethylanilin
d Buttersäure — Dimethylanilin

Fig. 14.

aufgefaßt werden und paßt sich in seinen Eigenschaften als solches den aliphatischen Aminen an: Sein basischer Charakter entspricht viel mehr dem der Alkylamine als jenem der aromatischen Amine. Dies zeigt die aufgenommene α -Kurve, die ganz den Kurven der Systeme XVI bis XVIII gleicht und wie diese durch ein scharfes Maximum im Punkte 50:50 auf die Bildung einer äquimolaren Verbindung hinweist:



Buttersäure—Äthylendiamin.

Tabelle XX.

(Nach Versuchen mit M. Muchitsch.)

Konzentration 0·05 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 13.				
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\alpha \cdot 10^4$ Ohm	0·002	1·09	1·71	2·00	2·21	2·48
Verbindungen	—	—	—	—	(2:1)	
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\alpha \cdot 10^4$ Ohm	2·72	2·84	2·87	2·79	2·71	2·59
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	20	10	0		
$\alpha \cdot 10^4$ Ohm	2·36	1·86	1·20	0·20		
Verbindungen	—	—	—	—		

Das Maximum bei 50⁰/₀ weist auf die Existenz der äquimolaren Verbindung



hin. Die Normalverbindung verrät ihre Anwesenheit kaum mehr, es sei denn, daß die flache Inflexion des linken Kurvenastes auf deren Einfluß auf die Leitfähigkeit der Lösungen zurückgeführt wird. Buttersäure erweist sich demnach zu schwach sauer, um sich in der vorliegenden Konzentration in alkoholischer Lösung mit der zweiten Aminogruppe des Äthylendiamins in einem Maße zu verbinden, daß dadurch der Verlauf der aufgenommenen Leitfähigkeitskurve un stetig geändert wird.

Buttersäure—Anilin.

Tabelle XXI.

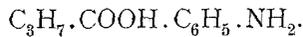
(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration a 1·0 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 14.		
	b 0·3 »			
	c 0·1 »			
Molproz. Säure	$\alpha_a \cdot 10^5 \Omega$	$\alpha_b \cdot 10^5 \Omega$	$\alpha_c \cdot 10^6 \Omega$	Verbdg.
100	0·18	0·12	0·89	
90	4·95	0·95	4·73	
80	6·44	1·22	6·25	

(Zu Tabelle XXI.)

Molproz. Säure	$\alpha_a \cdot 10^5 \Omega$	$\alpha_b \cdot 10^5 \Omega$	$\alpha_c \cdot 10^6 \Omega$	Verbdg.
75	6·80	1·30	6·97	
70	7·05	1·35	7·17	
65	7·22	1·38	7·46	
60	7·28	1·42	7·64	
57	7·28	—	—	
55	7·28	1·46	7·83	
50	7·16	1·46	7·95	1 : 1
45	6·90	1·43	7·83	
40	6·67	1·89	7·70	
35	6·36	1·37	7·34	
30	5·88	1·30	6·95	
25	5·40	—	—	
20	4·90	1·12	6·20	
10	3·38	0·86	4·78	
0	0·17	0·07	0·60	

Anilin, das einfachste rein aromatische Amin, stört infolge seiner gering ausgeprägten basischen Eigenschaften die Assoziation der Buttersäure nur mehr wenig. Daher liegen in höheren Konzentrationen die Maxima stark nach links verschoben, treten aber schon in 0·1 molaren Lösungen bei 50⁰/₀ Säure auf. Dadurch ist auch die Existenz der äquimolaren Verbindung bewiesen:



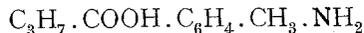
Buttersäure—*p*-Toluidin.

Tabelle XXII.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·2 Mol.	Graphische Darstellung Fig. 14.					
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\alpha \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	0·13	1·88	2·47	2·72	2·84	2·93
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\alpha \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	3·00	3·06	3·06	2·98	2·94	2·83
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\alpha \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	2·73	2·47	2·32	1·68	0·15	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Ähnlich wie beim Anilin weist auch hier der Verlauf der Kurve auf Alkoholyse und die Lage des Maximums auf die Verbindung



hin. Ebenso ist die Assoziation der Buttersäure bemerkbar.

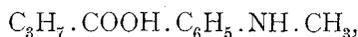
Buttersäure—Monomethylanilin.

Tabelle XXIII.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·2 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 14.				
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
α .10 ⁶ Ohm	1·20	4·35	5·46	5·80	6·03	6·16
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
α .10 ⁶ Ohm	6·34	6·42	6·36	6·20	6·11	5·91
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
α .10 ⁶ Ohm	5·72	5·50	5·14	4·09	1·05	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Der Eintritt eines Alkyls in die NH₂-Gruppe aromatischer Amine schwächt deren basischen Charakter.¹ Die α -Kurve verläuft tiefer und weist nicht bloß auf stärkere Solvolyse der durch das Leitfähigkeitsmaximum nachweisbaren Äquimolarverbindung



sondern auch auf weitergehende Assoziation der Buttersäure in alkoholischer Lösung neben Monomethylanilin hin.

Buttersäure—Dimethylanilin.

Tabelle XXIV.

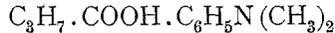
(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·2 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 14.				
Molprozent Säure... ..	100	90	80	75	70	65
α .10 ⁶ Ohm	1·24	3·18	3·75	4·04	4·16	4·32
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	58	55	50	45	40
α .10 ⁶ Ohm	4·40	Max.	4·40	4·34	4·25	4·14
Verbindungen	—	—	—	1:1	—	—
Molprozent Säure.....	35	30	25	20	10	0
α .10 ⁶ Ohm	4·00	3·84	3·70	3·48	2·82	1·20
Verbindungen	—	—	—	—	—	—

Durch die Einführung einer zweiten Methylgruppe in den die Restfelder tragenden Substituenten ist dessen basischer Charakter noch weiter herabgesetzt: die Kurve verläuft noch flacher, das Maximum ist noch weiter nach links (auf 58% Säure) verschoben.

¹ H. Goldschmidt, l. c.

Die Solvolyse der Verbindung



und die Assoziation der Säure in Lösung bestehen mithin stärker als in den vorausgegangenen Systemen. In der graphischen Darstellung Fig. 14 sind die Verhältnisse für die besprochenen aromatischen Amine übersichtlich zusammengestellt.

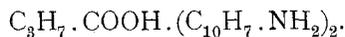
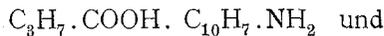
Buttersäure— α -Naphthylamin.

Tabelle XXV.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 2 \cdot 1 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$		Graphische Darstellung Fig. 15.		
Molprozent Säure.....	100	90	80	70	65
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	0·75	2·30	2·90	3·26	3·41
Verbindungen	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	3·48	3·55	3·53	3·45	4·41
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—
Molprozent Säure.....	35	30	20	10	
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	3·34	3·18	2·80	2·30	
Verbindungen	1 : 2	—	—	—	

In Lösung bestehen zwei Verbindungen:



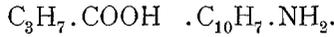
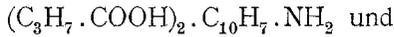
Buttersäure— β -Naphthylamin.

Tabelle XXVI.

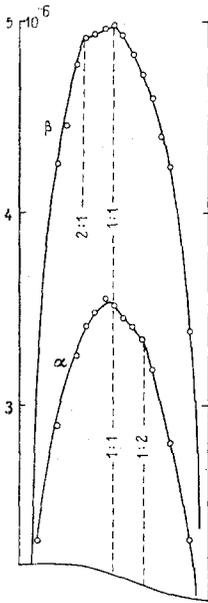
(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·1 Mol.	Graphische Darstellung Fig. 15.					
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	1·18	3·24	4·26	4·45	4·78	4·90
Verbindungen	—	—	—	—	—	2 : 1
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	4·93	4·96	4·97	4·92	4·82	4·72
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	20	0	
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	4·60	4·40	4·24	3·38	1·34	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Es bestehen zwei Verbindungen:

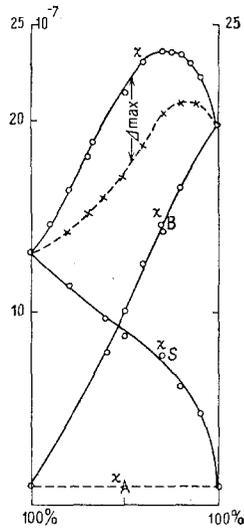


Die Buttersäure schließt sich in ihrem Verhalten gegen die beiden Naphtylamine ganz der Essigsäure an und unterscheidet sich mit dieser gemeinsam von der Ameisensäure durch die Bildung der Verbindung 1 Buttersäure—2 Naphtylamin.



Buttersäure 0·1 Mol α -Naphtylamin
 β -Naphtylamin

Fig. 15.



Buttersäure 0·2 Mol Harnstoff

Fig. 16.

Buttersäure—*o*-Phenylendiamin.

Tabelle XXVII.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration 0·1 Mol.

$\kappa_A = 2 \cdot 8 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$

Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	0·12	0·83	1·07	1·19	1·25	1·31
Verbindungen	—	—	—	—	—	2 : 1
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	1·29	1·31	1·34	1·31	1·28	1·23
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—

(Zu Tabelle XXVII.)

Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm.....	1·18	1·11	1·01	0·79	0·08
Verbindungen.....	—	—	—	—	—

o-Phenylendiamin verhält sich gegen Buttersäure wie gegen Essigsäure und bildet eine normale und eine äquimolare Verbindung



Buttersäure und Essigsäure unterscheiden sich hierin gemeinsam in ihrem Verhalten gegen *o*-Phenylendiamin von der Ameisensäure.

Aus der Schmelze der beiden Komponenten scheidet sich, wie R. Kremann¹ gezeigt hat, keine Verbindung aus.

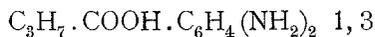
Buttersäure—*m*-Phenylendiamin.

Tabelle XXVIII.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$					
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm.....	0·11	1·20	1·60	1·71	1·79	1·85
Verbindungen.....	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm.....	1·88	1·90	1·91	1·90	1·89	1·84
Verbindungen.....	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm.....	1·76	1·68	1·54	1·18	0·11	
Verbindungen.....	—	—	—	—	—	

Aus den Leitfähigkeiten dieses Systems läßt sich nur auf die äquimolare Verbindung



schließen, während die dem Normaltypus entsprechende Verbindung 2 Buttersäure-1 Diamin nicht nachweisbar ist. Hierin unterscheidet sich *m*-Phenylendiamin einerseits von seinem *o*-Derivat, andererseits auch in seinem Verhalten gegen Essigsäure.

Buttersäure—*p*-Phenylendiamin.

Tabelle XXIX.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

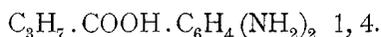
Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 2 \cdot 8 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$					
Molprozent Säure.....	100	90	80	25	70	65
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm.....	0·14	4·58	6·17	6·60	7·02	7·30
Verbindungen.....	—	—	—	—	—	—

¹ R. Kremann, l. c.

(Zu Tabelle XXIX.)

Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	7·52	7·73	7·61	7·49	7·30	7·00
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	6·64	6·18	5·59	4·05	0·50	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Das Maximum der Leitfähigkeit deutet auf eine Verbindungsbildung im Verhältnis 1:1 hin:



Der Vergleich der Ergebnisse der Versuche mit den drei Isomeren zeigt deutlich die Abhängigkeit ihres Verhaltens von der Stellung des charakteristischen Substituenten.

Als Vertreter der Säureamide wurde wieder Harnstoff mit Buttersäure kombiniert der Leitfähigkeitsmessung unterworfen. Es ergibt sich hiebei deutlich, wenn man die Schmelze als die höchst mögliche Konzentration mit in den Vergleich zieht, eine Abhängigkeit von der Konzentration des untersuchten Systems, auf die ich bereits bei meinen Untersuchungen der Essigsäure mit Harnstoff hinweisen konnte.¹ Dies steht zu erwarten, da die Buttersäure in ihren Eigenschaften der Essigsäure nahesteht.

Buttersäure—Harnstoff.

Tabelle XXX.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

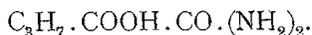
Konzentration 0·2 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 16.				
Molproz. Säure.	$\kappa \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_B \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$	Δ	Vbdg.
100	1·30	1·30	0·20	1·30	0·00	
90	1·45	—	—	—	—	—
80	1·63	1·15	0·43	1·38	0·25	—
70	1·86	—	—	—	—	—
60	2·02	0·98	0·79	1·57	0·45	—
50	2·16	0·89	1·00	1·69	0·47	1:1
40	2·30	0·83	1·23	1·86	0·44	—
30	2·36	0·78	1·47	2·05	0·31	—
25	2·35	—	—	—	—	—
20	2·34	0·62	1·66	2·08	0·28	—
15	2·30	—	—	—	—	—
10	2·22	0·47	1·82	2·09	0·13	—
0	1·98	0·20	1·98	1·98	0·00	—

¹ Monatshefte für Chemie, 47, 147 (1926).

Die κ -Kurve durchläuft bei etwa 30% Säure ein Maximum, aus dessen Lage aber nicht auf das Verbindungsverhältnis von Buttersäure und Harnstoff geschlossen werden kann. Zu dessen Ermittlung ist die Lage des Maximalwertes von

$$\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$$

zu bestimmen, denn die Leitfähigkeiten der Lösungen der Komponenten können in diesem System durchaus nicht außer Rechnung gelassen werden, da sie zum Teil nur unbedeutend hinter den Leitfähigkeiten des gesamten Systems κ zurückbleiben. Δ nimmt aber bei etwa 50% Säure einen Maximalwert an, wodurch das Verbindungsverhältnis von Buttersäure mit Harnstoff mit 1:1 festgelegt ist. Es existiert also in 0.2 molarer alkoholischer Lösung die Verbindung



Es zeigt sich hier ebenso wie bei der Kombination des Harnstoffes mit Essigsäure oder mit Ameisensäure, daß der Harnstoff in alkoholischer Lösung nur einsäurig auftritt.

C. Systeme mit Bernsteinsäure.

Als Vertreter einer zweibasischen Karbonsäure wurde Bernsteinsäure in alkoholischer Lösung neben aliphatischen und aromatischen Aminen auf ihr Verhalten diesen gegenüber untersucht. Da die Säure stufenweise dissoziiert ($K_1 = 6.6 \cdot 10^{-5}$ und $K_2 = 2.7 \cdot 10^{-6}$ in wässriger Lösung), so steht zu erwarten, daß sie den stärkeren Aminen gegenüber beide Basizitäten betätigt und ganz schwache Amine mit ihr nicht mehr in Verbindungen, die dem Normaltypus zweibasischer Säuren entsprechen, eingehen. Zu diesem Ergebnis führten die folgenden Untersuchungen.

Bernsteinsäure—Ammoniak.

Tabelle XXXI.

(Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.)

Konzentration 0.01 Mol.	Graphische Darstellung Fig. 17.					
Molprozent Säure.....	100	90	80	70	65	60
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	—	4.35	7.50	9.98	11.30	12.32
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	55	50	45	40	35	33
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	13.39	14.14	13.37	12.20	10.92	—
Verbindungen	—	1:1	—	—	—	—

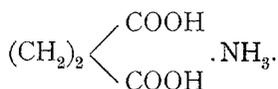
¹ Ostwald, Zeitschr. für phys. Chem. 3, 170, 241, 369.

² Chandler, Journ. amer. chem. Soc. 30, 694, 1908.

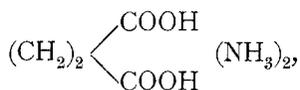
(Zu Tabelle XXXI.)

Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	9·12	8·27	6·85	4·15	1·06
Verbindungen	—	—	—	—	—

Die Existenz der äquimolaren Verbindung zeigt das scharf ausgeprägte Leitfähigkeitsmaximum bei 50prozentiger Säure an:



Neben dem sauren Ammoniumbutyrat besteht noch die Verbindung vom Normaltypus:



die ihre Anwesenheit durch eine Unstetigkeit in der Kurve bei 33% Säure bekundet.

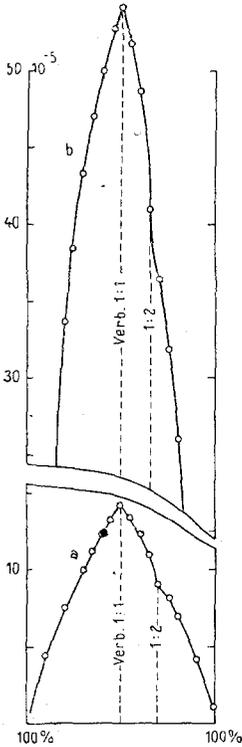
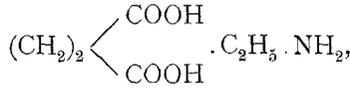
Bernsteinsäure—Äthylamin.

Tabelle XXXII.

Graphische Darstellung Fig. 18.

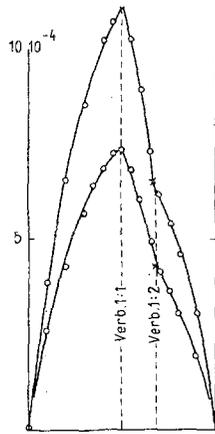
Konzentration a 0·233 Mol.	Nach Versuchen mit B. Pirnat.		
» b 0·117 Mol.	»	»	» H. Halbensteiner.
Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^4$ Ohm	$\kappa_b \cdot 10^4$ Ohm	Verbdg.
100	0·014	0·01	
90	3·89	2·61	
80	6·52	4·30	
70	8·52	6·65	
65	—	6·40	
60	10·20	6·90	
55	10·68	7·25	
50	11·15	7·36	1 : 1
45	10·27	6·87	
40	8·90	6·05	
35	7·30	4·95	
33	6·60	4·35	1 : 1
30	6·19	4·18	
25	5·40	3·65	
20	4·60	3·05	
10	3·06	1·95	
0	0·42	0·32	

Bernsteinsäure erweist sich dem Äthylamin gegenüber als zweibasische Säure. Sie bildet eine äquimolare (saure) Verbindung



a Bernsteinsäure 0·01 Mol Ammoniak
b Bernsteinsäure 0·13 Mol Benzylamin

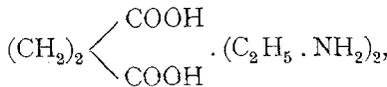
Fig. 17.



Bernsteinsäure 0·233 Mol Äthylamin
0·117 Mol

Fig. 18.

deren Existenz sich durch ein scharfes Maximum in der Kurve bei 50% Säure kundgibt, und eine normale Verbindung



auf die aus einer Unstetigkeit bei 33% Säure zu schließen ist. In diesem Punkt tritt der Fall ein, daß sich zwei Komponenten, von denen die eine in Lösung relativ gut leitet (die Äquimolarverbindung), während die andere (Äthylamin) schlecht leitende Lösungen gibt, zu einer Verbindung vereinigen. Dadurch entsteht der Kurventypus, wie ihn die Figuren 17 und 18 für die Systeme Bernsteinsäure mit Ammoniak, Äthylamin und selbst noch mit Benzylamin aufweisen.

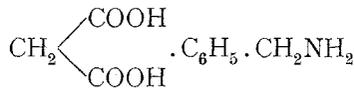
Bernsteinsäure—Benzylamin.

Tabelle XXXIII.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration 0·127 Mol.	2·7·10 ⁻⁷ /Ohm.		Graphische Darstellung Fig. 17.			
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
z. 10 ⁴ Ohm	0·015	2·08	3·36	3·84	4·33	4·70
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
z. 10 ⁴ Ohm	5·00	5·29	5·45	5·17	4·87	4·10
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	33	30	25	20	10	0
z. 10 ⁴ Ohm	Unst.	3·66	3·20	2·60	1·65	0·46
Verbindungen	1:2	—	—	—	—	—

Ein gut ausgeprägtes Maximum in der Leitfähigkeitskurve bei 50% Säure weist auf die äquimolare Verbindung



hin. Eine Inflexion des einen Kurvenastes im Gebiet von ungefähr 30% Säure kann dahin gedeutet werden, daß neben der primären Verbindung noch eine neutrale im Gleichgewicht in der Lösung koexistent ist, die aber weitgehend solvolysiert ist und mithin die Stetigkeit der Kurve nur mehr wenig beeinträchtigt. Benzylamin steht demnach an der Grenze zwischen den bis jetzt mit Bernsteinsäure untersuchten aliphatischen Aminen und den im folgenden besprochenen aromatischen Basen, denen gegenüber die Bernsteinsäure nur mehr einbasisch reagiert.

Bernsteinsäure—Anilin.

Tabelle XXXIV.

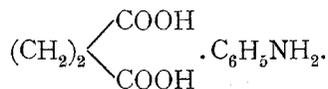
Graphische Darstellung Fig. 19.

Konzentration a 0·2 Mol.	Nach Versuchen mit B. Pirnat.			
b 0·1 »				» H. Halbensteiner.
c 0·05 »				» B. Pirnat.
Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
100	0·24	0·12	0·08	
90	2·65	1·32	0·69	
80	3·49	1·72	0·91	
75	—	1·85	—	
70	3·95	1·95	1·04	
65	4·24	2·04	1·09	
60	4·35	3·10	1·14	

(Zu Tabelle XXXIV.)

Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
55	4·41	2·14	1·15	
50	4·44	2·16	1·15	1 : 1
45	4·41	2·13	1·15	
40	4·35	2·10	1·13	
35	4·23	2·04	1·10	
30	3·98	1·96	1·07	
25	3·82	1·84	1·00	
20	3·56	1·70	0·94	
10	2·67	1·31	0·72	
0	0·21	0·10	0·06	

Die Messungen weisen übereinstimmend auf die äquimolare Verbindung hin:



Die zweite saure Valenz der Bernsteinsäure betätigt sich infolge ihrer geringen Dissoziationskonstante nicht mehr mit dem schwachbasischen Anilin. Der Normaltypus einer zweibasischen Säure fällt demnach hier aus.

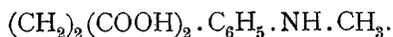
Bernsteinsäure → Monomethylanilin.

Tabelle XXXV.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration	Graphische Darstellung Fig. 20.					
	a 0·1 Mol.	b 0·05 »				
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa_a \cdot 10^5$ Ohm	0·12	0·89	1·16	—	1·30	1·36
$\kappa_b \cdot 10^6$ Ohm	0·12	5·35	6·88	7·25	7·85	8·05
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa_a \cdot 10^5$ Ohm	1·40	1·43	1·45	1·44	1·39	1·34
$\kappa_b \cdot 10^6$ Ohm	8·25	8·45	8·62	8·50	8·38	8·21
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa_a \cdot 10^5$ Ohm	1·30	—	1·16	0·89	0·08	
$\kappa_b \cdot 10^6$ Ohm	7·86	7·45	6·68	5·70	0·38	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Auf konduktometrischem Wege ist nur die äquimolare Verbindung nachzuweisen:

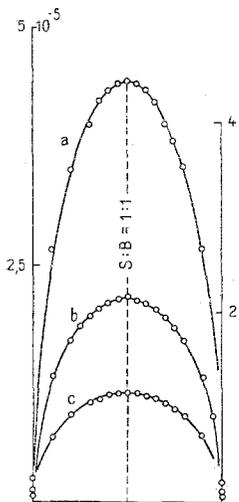


Bernsteinsäure—Dimethylanilin.

Tabelle XXXVI.

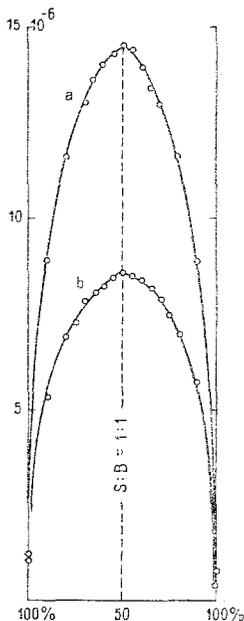
Graphische Darstellung Fig. 21.

Konzentration <i>a</i> 0·25 Mol.		Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.			
»	<i>b</i> 0·1 »	»	»	»	»
»	<i>c</i> 0·1 »	»	»	»	B. Pirnat.
»	<i>d</i> 0·05 »	»	»	»	»
Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^6$ Ohm	$\kappa_b \cdot 10^6$ Ohm	$\kappa_c \cdot 10^6$ Ohm	$\kappa_d \cdot 10^6$ Ohm	Verbdg.
100	1·50	0·75	0·82	—	
90	8·15	3·29	3·35	2·24	
80	11·16	4·32	4·32	2·60	
75	—	4·60	—	—	
70	12·25	4·80	4·88	2·85	
65	12·64	4·95	5·15	2·93	
60	12·80	5·12	5·24	3·03	
55	13·00	5·25	5·28	3·05	
50	12·78	5·15	5·33	3·06	1 : 1
45	12·50	5·08	5·27	3·03	
40	12·20	4·98	5·16	2·97	
35	11·72	4·85	5·09	2·90	



a = 0·2 Mol
Bernsteinsäure *b* = 0·1 Mol Anilin
c = 0·05 Mol

Fig. 19.



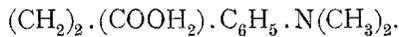
Bernsteinsäure *a* = 0·1 Mol
b = 0·05 Mol Monomethylanilin

Fig. 20.

(Zu Tabelle XXXVI.)

Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^6$ Ohm	$\kappa_b \cdot 10^6$ Ohm	$\kappa_c \cdot 10^6$ Ohm	$\kappa_d \cdot 10^6$ Ohm	Verbdg.
30	11·16	4·78	4·90	2·69	
25	10·60	4·34	4·67	2·67	
20	9·70	4·17	4·40	2·53	
10	7·72	3·05	3·42	1·93	
0	1·15	0·56	—	—	

In allen Konzentrationen liegen die Maxima ungefähr bei 50% Säure. Die Abweichung könnte geringfügige Assoziation erklären. Es liegt die Verbindung vor



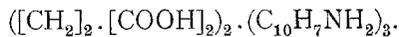
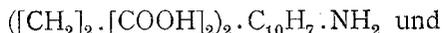
Bernsteinsäure— α -Naphthylamin.

Tabelle XXXVII.

(Nach Versuchen mit B. Pirnat.)

Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 1 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$ /Ohm.					Graphische Darstellung Fig. 22.
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	1·50	6·19	8·20	8·85	9·32	9·76
Verbindungen	—	—	—	—	—	2 : 1
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	9·86	9·72	9·88	9·95	10·00	9·77
Verbindungen	—	—	—	—	2 : 3	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	9·28	8·63	8·00	6·30	0·74	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Bernsteinsäure bildet mit α -Naphthylamin zwei Verbindungen, die weder das Amin als einsäurig, noch die Bernsteinsäure als zweibasig erkennen lassen. Kremann¹ konnte bei seinen Untersuchungen der Schmelzen nur ein einfaches Eutektikum, also keine Verbindung feststellen. In 0·1 molarer alkoholischer Lösung bestehen die Verbindungen:



Bernsteinsäure— β -Naphthylamin.

Tabelle XXXVIII.

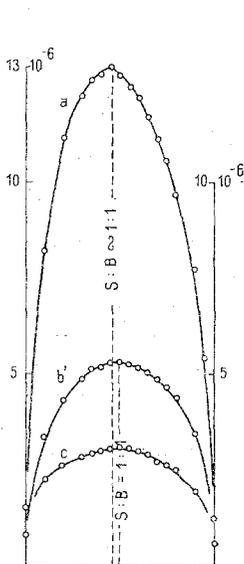
(Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.)

Konzentration 0·1 Mol.	$1 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$ /Ohm.					Graphische Darstellung Fig. 22
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	1·05	8·25	11·00	11·95	12·70	13·20
Verbindungen	—	—	—	—	—	2 : 1

¹ R. Kremann, l. c.

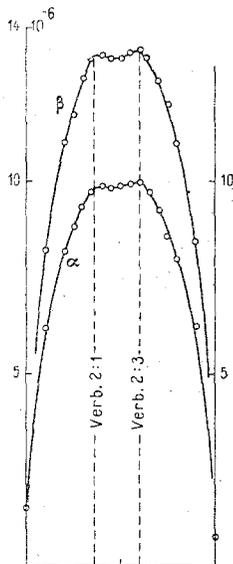
(Zu Tabelle XXXVIII.)

Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
z. 10^6 Ohm	13·25	13·20	13·15	13·35	13·50	13·25
Verbindungen	—	—	—	—	2:3	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
z. 10^6 Ohm	12·60	12·08	10·95	8·45	0·95	
Verbindungen	—	—	—	—	—	



$a = 0.25$ Mol
 Bernsteinsäure $b' = 0.1$ Mol Dimethylanilin
 $c = 0.05$ Mol

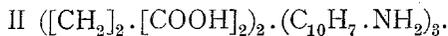
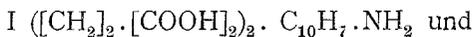
Fig. 21.



Bernsteinsäure 0.1 Mol α -Naphthylamin
 Bernsteinsäure 0.1 Mol β -Naphthylamin

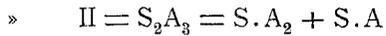
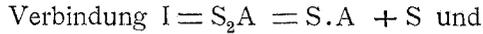
Fig. 22.

Die Unstetigkeiten der Leitfähigkeitskurve sprechen für zwei Verbindungen:



Wie beim α -Naphthylamin sind auch beim β -Derivat keine dem Normaltypus entsprechenden Verbindungen nachzuweisen. Die aufgefundenen Verbindungen lassen sich vorteilhaft als Molekular- oder Assoziationsverbindungen auffassen, und zwar kann man die Verbindung I als saures Salz hinstellen, welches die beiden Komponenten im äquimolaren Verhältnis enthält und noch ein Molekül Säure addiert hat; während die Verbindung II durch Addition, Assoziation oder Anlagerung der äquimolaren Verbindung (1:1) an die dem

Normaltypus entsprechende Verbindung (1:2) entstanden gedacht werden kann. Dieser Auffassung würden die chemischen Gleichungen



entsprechen, in denen S ein Molekül Bernsteinsäure und A ein α - oder β -Naphthylamin bedeuten. Die Naphthylamine sind schwächer basisch und weisen ein größeres Molekül als Anilin auf, so daß gesagt werden kann, die Vergrößerung des Moleküls ist bei gleichzeitiger Abnahme des basischen Charakters von einem Wachsen der Tendenz zur Bildung von Additionsverbindungen begleitet. Die Rolle des Naphthylamins erhellt daraus, daß die äquimolare Verbindung, die ein Naphthylamin enthält, nur ein Säuremolekül anzulagern imstande ist, während die dem Normaltypus entsprechende Verbindung, die sich aus zwei Naphthylaminen und einer Bernsteinsäure aufbaut, ein größeres Molekül, nämlich die äquimolare Verbindung der Säure mit Naphthylamin zu addieren imstande ist.

R. Kremann fand bei seinen Untersuchungen der Schmelzen von Bernsteinsäure und β -Naphthylamin nur die Äquimolarverbindung vor und konstatierte so gleichfalls eine Abweichung vom Normaltypus der Salze zweibasischer Säuren. Diese Erscheinung wurde im Vergleich mit dem System Bernsteinsäure— α -Naphthylamin auf eine Abhängigkeit der Stellung der charakteristischen Gruppen zurückgeführt. Diese Abhängigkeit scheint aber in Lösungen gegen andere Faktoren teilweise zurückzutreten, da die vorliegenden Untersuchungen für beide Isomere dasselbe Verbindungsverhältnis mit Bernsteinsäure ergaben. Ursache hiervon mag u. a. auch die niedrigere Versuchstemperatur sein.

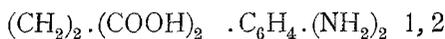
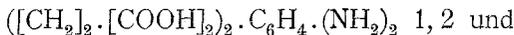
Bernsteinsäure—*o*-Phenylendiamin.

Tabelle XXXIX.

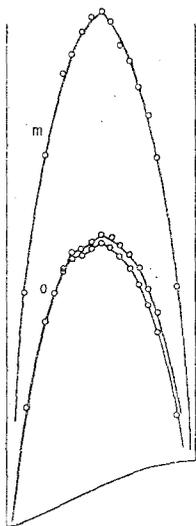
Graphische Darstellung Fig. 23.

Konzentration <i>a</i> 0·1 Mol. » <i>b</i> 0·1 »	Nach Versuchen mit H. Evers.					
	» H. Halbensteiner.					
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
α . 10^5 Ohm	0·11	2·97	4·13	4·49	4·79	4·96
β . 10^5 Ohm	0·10	2·97	4·07	—	4·77	5·03
Verbindungen	—	—	—	—	—	2:1
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
α . 10^5 Ohm	5·00	5·08	5·18	5·14	4·99	4·81
β . 10^5 Ohm	5·06	5·16	5·25	5·23	5·15	5·02
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
α . 10^5 Ohm	4·61	4·35	3·98	2·92	0·07	
β . 10^5 Ohm	4·85	4·56	4·30	3·15	0·11	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Die Unstetigkeiten weisen auf die Existenz der beiden Verbindungen:

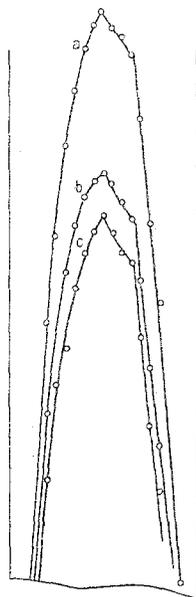


in alkoholischer Lösung hin. Dem stärkeren basischen Charakter des *o*-Derivates entspricht die Bildung der sauren Verbindung 2:1, in welcher sich das Diamin als zweisäurig erweist.



Bernsteinsäure 0·1 Mol *m*-Phenyldiamin
o-Phenyldiamin

Fig. 23.



Bernstein-
 säure $a=0\cdot125$ Mol *p*-Phenylen-
 $b=0\cdot10$ Mol diamin
 $c=0\cdot09$ Mol

Fig. 24.

Bernsteinsäure—*m*-Phenyldiamin.

Tabelle XL.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration a 0·1 Mol.	Graphische Darstellung Fig. 23.					
» b 0·05 »	90	80	75	70	65	60
Molprozent Säure.....	90	80	75	70	65	60
$\alpha_a \cdot 10^5$ Ohm	4·50	6·29	—	7·36	7·61	7·90
$\alpha_b \cdot 10^5$ Ohm	3·20	4·46	4·79	4·96	5·12	5·29
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	55	50	45	40	35	30
$\alpha_a \cdot 10^5$ Ohm	8·10	8·18	8·03	7·72	7·53	7·19
$\alpha_b \cdot 10^5$ Ohm	5·40	5·46	5·29	5·12	4·96	4·57
Verbindungen	—	1:1	—	—	—	—

(Zu Tabelle XL.)

Molprozent Säure.....	25	20	10
$\kappa_a \cdot 10^5$ Ohm	6·81	6·28	4·60
$\kappa_b \cdot 10^5$ Ohm	4·19	3·66	3·20
Verbindungen	—	—	—

In Lösung besteht die Verbindung

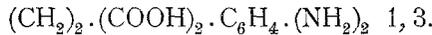
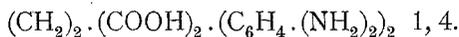
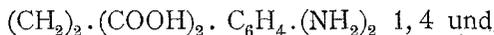
Bernsteinsäure—*p*-Phenylendiamin.

Tabelle XLI.

Graphische Darstellung Fig. 24.

Konzentration	a 0·125 Mol.	Nach Versuchen mit M. Eckmann,		
»	b 0·1	»	»	» B. Pirnat.
»	c 0·09	»	»	» H. Evers.
Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^4 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^4 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^4 \Omega$	Verbdg.
100	0·01	0·01	0·01	
90	1·49	1·35	1·25	
80	2·29	2·05	1·88	
75	2·51	—	2·12	
70	2·75	2·42	2·22	
65	2·89	2·54	2·38	
60	2·99	2·62	2·47	
55	3·06	2·66	2·53	
50	3·10	2·68	2·57	1:1
45	3·05	2·65	2·52	
40	3·03	2·60	2·47	
35	2·98	2·56	2·44	1:2
30	2·82	2·40	2·25	
25	2·55	2·17	2·02	
20	2·34	1·97	1·88	
10	1·61	1·35	1·29	
0	0·04	—	0·04	

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, weisen in diesem System ein Maximum und eine unstete Richtungsänderung auf die Existenz von zwei Verbindungen in Lösung hin:



Der Vergleich der Systeme Bernsteinsäure mit den drei Phenylendiaminen zeigt eine gesetzmäßige Abhängigkeit des Verbindungsverhältnisses von der Stellung der beiden Aminogruppen: mit ihrem Auseinanderrücken steigt die Tendenz zur Bildung aminreicherer Verbindungen.

Bernsteinsäure—Diphenylamin.

Tabelle XLII.

(Nach Versuchen mit B. Pirnat.)

Konzentration 0·1 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 25.					
Molproz. Säure	$\kappa \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_B \cdot 10^6 \Omega$	$(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A) \cdot 10^6 \Omega$	Δ	Vbdg.	
100	1·24	1·24	0·20	1·24	0·00	—	
90	1·23	—	—	—	—	—	
80	1·20	—	—	—	—	—	
75	1·18	1·08	0·29	1·14	—0·04	—	
65	1·07	—	—	—	—	—	
55	1·01	—	—	—	—	—	
50	0·96	0·83	0·34	0·97	—0·01	—	
40	0·90	—	—	—	—	—	
25	0·74	0·58	0·38	0·76	—0·02	—	
10	0·56	—	—	—	—	—	
0	0·40	0·20	0·40	0·40	0·00	—	

Die Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß die beiden Komponenten miteinander in keine Verbindung eingehen, denn es tritt weder ein Maximum der Leitfähigkeit auf, noch nimmt $\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ einen nennenswerten Betrag an.

Bernsteinsäure—Harnstoff.

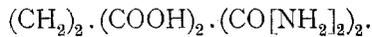
Tabelle XLIII.

(Nach Versuchen mit B. Pirnat.)

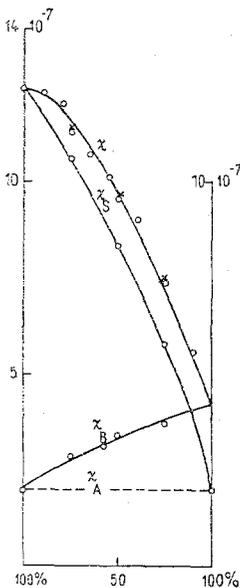
Konzentration 0·2 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 26.					
Molproz. Säure	$\kappa \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_B \cdot 10^6 \Omega$	$(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A) \cdot 10^6 \Omega$	Δ	Vbdg.	
100	2·41	2·41	0·18	2·41	0·00	—	
90	2·50	—	—	—	—	—	
80	2·81	1·90	0·42	2·14	0·67	—	
75	2·75	—	—	—	—	—	
70	2·79	1·69	0·57	2·08	0·71	—	
65	2·85	—	—	—	—	—	
60	2·92	1·53	0·65	2·00	0·92	—	
55	2·90	—	—	—	—	—	
50	2·98	1·35	0·76	1·93	1·05	—	
45	2·95	—	—	—	—	—	
40	3·00	1·17	0·88	1·87	1·13	—	
33	2·98	—	—	—	—	—	
30	2·98	0·97	0·98	1·77	1·21	1:2	
25	2·87	—	—	—	—	—	
20	2·72	0·78	1·08	1·68	1·04	—	
10	2·21	0·59	1·18	1·59	0·62	—	
0	1·28	0·18	1·28	1·28	0·00	—	

Die Kurve durchläuft bei 40⁰/₀ Säure ein Maximum, aus dessen Lage aber nicht auf das Verbindungsverhältnis geschlossen werden darf; denn, wie aus der Tabelle und der Figur 26 ersichtlich ist,

sind die Leitfähigkeitswerte der beiden Komponenten für sich durchaus von derselben Größenordnung wie κ . Das Verbindungsverhältnis wird hier durch die Differenz $\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ bestimmt, die für etwa 30% Säure einen maximalen Wert annimmt. Das entspricht dem Auftreten der Verbindung

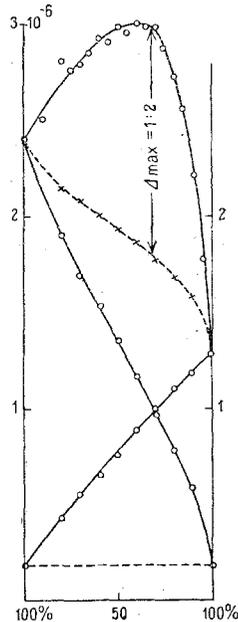


So bewährt sich hier wieder die Beobachtung, daß Harnstoff in alkoholischer Lösung nun mehr einsäurig wirkt.



Bernsteinsäure 0.1 Mol Diphenylamin

Fig. 25.



Bernsteinsäure 0.2 Mol Harnstoff

Fig. 26.

Das System Bernsteinsäure-Harnstoff läßt sich, wie R. Kremann¹ zeigte, thermonalytisch nicht vollständig untersuchen, da in bernsteinreicheren Schmelzen unter Ammoniakentwicklung eine sekundäre Reaktion auftritt, die eine einwandfreie Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation unmöglich macht.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung, ob und in welchem Verhältnis organische Säuren mit organischen Basen in alkoholischer Lösung in Verbindungen eingehen, wurden Lösungen dieser Stoffe auf ihr Leitvermögen geprüft. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Systeme Ameisensäure, Buttersäure und Bernsteinsäure mit Ammoniak,

¹ R. Kremann, l. c.

Äthylamin, Diäthylamin, Äthylendiamin, Benzylamin, Mono- und Dimethylanilin, α - und β -Naphthylamin, Anilin, *p*-Toluidin, *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin, Harnstoff und Acetamid.

Das Verbindungsverhältnis entsprach stets der Wertigkeit der Amine, wenn diese einer stärkeren Dissoziation fähig sind: bei Anwendung von Ammoniak, aliphatischen Aminen und von Benzylamin konnten stets die dem Normaltypus der Säuren entsprechenden Verbindungen nachgewiesen werden. Äthylendiamin zeigt gegen Ameisensäure normales Verhalten, während es sich mit Buttersäure in derselben Konzentration nur mehr im Verhältnis 1:1 in nachweisbarer Menge verbindet.

Die aromatischen Amine gaben mit den einbasischen Säuren äquimolare Verbindungen, mit Bernsteinsäure bleibt hingegen die Bildung einer Verbindung im Verhältnis 1:2 aus. Die Naphthylamine zeigen etwas kompliziertere Verbindungsverhältnisse, so daß, da diese hauptsächlich in konzentrierteren Lösungen zu beobachten sind, an lockere Additionsverbindungen gedacht wurde. Die Phenylendiamine verbinden sich mit Ameisensäure nur im Verhältnis von 1:1, mit Buttersäure vereinigt sich das *o*-Derivat auch noch nach 2:1. Der Bernsteinsäure gegenüber scheinen die Verbindungsverhältnisse von der Stellung der beiden charakteristischen Gruppen der Phenylendiamine abzuhängen.

Keine Verbindungsbildung konnte in den Systemen mit Diphenylamin nachgewiesen werden.

Harnstoff verhält sich trotz der beiden ihm eigenen Aminogruppen nur einsäurig und bildet mit den Monocarbonsäuren Verbindungen vom Typus 1:1 und tritt mit Bernsteinsäure nur im Verhältnis von 1:2 zusammen.

Eine Zusammenstellung aller beobachteten Verbindungsverhältnisse bringt die

Übersichtstabelle.

	Ameisensäure	Buttersäure	Bernsteinsäure
Ammoniak	1:1	1:1	1:1, 1:2
Äthylamin	1:1	1:1	1:1, 1:2
Diäthylamin	—	1:1	—
Äthylendiamin	2:1, 1:1	1:1	—
Benzylamin	—	1:1	1:1, 1:2
Anilin	1:1	1:1	1:1
<i>p</i> -Toluidin	1:1	1:1	—
Monomethylanilin	1:1	1:1	1:1
Dimethylanilin	1:1	1;1	1:1
α -Naphthylamin	1:1	1:1, 1:2	2:1, 2:3
β -Naphthylamin	2:1, 1:1	2:1, 1:1	2:1, 2:3
<i>o</i> -Phenylendiamin	1:1	2:1, 1:1	2:1, 1:1
<i>m</i> -Phenylendiamin	1:1	1:1	1:1
<i>p</i> -Phenylendiamin	1:1	1:1	1:1, 1:2
Diphenylamin	— 0 —	—	— 0 —
Harnstoff	1:1	1:1	1:2

In der Tabelle bedeuten die angegebene Verhältniszahlen das molare Verbindungsverhältnis von Säure zu Amin. Nicht untersuchte Systeme sind mit — und keine Verbindungsbildung mit —0— gekennzeichnet.

Die des öfteren bei Messungen von Systemen mit ganz schwachen Basen beobachtete Abwanderung der Leitfähigkeitsmaxima mit steigender Konzentration in säurereichere Gebiete wurde als Polymerisierungserscheinung der dipolen Säuremoleküle beschrieben. Sie tritt nur in Gegenwart von schwachen (aromatischen) Aminen auf und wird durch stärkere (aliphatische) Basen völlig hintangehalten. Die Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Konzentration der Lösung, sowie von dem mehr oder minder stark ausgeprägten basischen Charakter des Lösungsgenossen wurde durch graphische Darstellungen veranschaulicht.

Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal spreche ich für die Überlassung der Räumlichkeiten zur Vornahme dieser Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr. Robert Kremann für die erteilten wertvollen Winke während ihrer Ausführung den ergebensten Dank aus.
