

Eine offenbar ganz analoge salzartige Phenylhydrazinverbindung haben übrigens schon vor 2 Jahren Baeyer und Kochendoerfer¹⁾ beim Phloroglucin und Resorcin entdeckt, von welchen ersteres ja bekanntlich viele Beziehungen zu den β -Ketonsäureestern zeigt.

Würzburg, im August 1891.

486. F. Röhmann und W. Spitzer:

Ueber die Benutzung des Lacmoids zur Bestimmung der Affinitäten organischer Säuren.

[Aus dem physiologischen Institut zu Breslau.]

(Eingegangen am 1. October.)

Setzt man zu einer bestimmten Menge einer beliebigen organischen Säure Natronlauge von bekanntem Gehalt hinzu und prüft die Reaction mit rothem Lacmoid, so beobachtet man, dass auf einem Streifen des rothen Papiers die Blaufärbung einzutreten beginnt, bevor die zur völligen Bildung des neutralen Salzes erforderliche Menge Alkali verbraucht ist. Eine solche, rothes Lacmoid eben bläuende Mischung einer organischen Säure und ihres »Neutralsalzes« färbt blaues Lacmoid noch intensiv roth, jedoch auch diese Rothfärbung verschwindet früher, bevor alle Säure in Neutralsalz umgewandelt ist. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung lehrt, dass es sich hier um ein bestimmtes gesetzmässiges Verhalten handelt, welches von der Natur der organischen Säure abhängt und darauf beruht, dass sowohl beim Zusammentreffen von rothem Lacmoid mit dem Salz einer organischen Säure als auch bei der Einwirkung einer organischen Säure auf blaues Lacmoid eine Theilung des jeweilig vorhandenen Alkalis zwischen Lacmoid und organischer Säure in einem bestimmten Verhältniss stattfindet. Hieraus ergibt sich, dass man dieses Verhalten benutzen kann, um in einfacher Weise die Affinität der Säuren zum Alkali, die relativen Energiecoëfficienten der organischen Säuren zu bestimmen.

Man verfährt hierzu in folgender Weise: Man titrirt 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsäure mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge und bestimmt die Menge Alkali, welche erforderlich ist, um auf rothem Lacmoidpapier eine eben beginnende Blaufärbung zu erzeugen. Ebenso kann man des Vergleiches halber diejenige Menge Alkali bestimmen, die bis zum Verschwinden der Rothfärbung auf blauem Lacmoidpapier zugesetzt

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2190.

werden muss. (Diese letztere Methode giebt um ein Geringes ungenauere Resultate.)

Es wurden zunächst für die einbasischen Säuren folgende Zahlen erhalten:

Tabelle I.

10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallösung der	Erfordern bis zum Eintritt der Alcalescenz für rothes Lacmoid Zusatz von ccm	Es besteht somit das Verhältnis von Säure zu Salz wie	Bis zum Verschwinden der Acidität für blaues Lacmoid werden zugesetzt ccm	Es besteht somit das Verhältnis von Säure zu Salz wie	Bis zum Eintritt der Alcalescenz für Lacmus, Phenolphthal. u. s. w. werden zugesetzt
Ameisensäure . . .	3	7 : 3	9.55	0.45 : 9.55	} 10 ccm
Essigsäure	1	9 : 1	8.5	1.5 : 8.5	
Propionsäure . . .	0.9	9.1 : 0.9	8.4	1.6 : 8.4	
Buttersäure	0.8	9.2 : 0.8	8.35	1.65 : 8.35	
Isobuttersäure . . .	0.75	9.25 : 0.75	8.35	1.65 : 8.35	
Valeriansäure . . .	0.85	9.15 : 0.85	8.5	1.5 : 8.5	
Milchsäure	2.5	7.5 : 2.5	9.45	0.55 : 9.45	
Oxyisobuttersäure .	2.6	7.4 : 2.6	9.45	0.55 : 9.45	
Monochloressigsäure	7.0	3.0 : 7.0	9.8	0.2 : 9.8	
Trichloressigsäure .	9.9 — 10.0	0.1 : 9.9 resp. $\infty : 10.0 - \infty$	10.0	—	
Methylschwefelsäure	9.2	0.8 : 9.2	9.6	0.4 : 9.6	

Man sieht, dass Neutralität für rothes bez. blaues Lacmoid eintritt, wenn die Lösung eine bestimmte Menge der Säure und ihres Salzes enthält.

Bezeichnet man das Verhältniss der bezüglichen Säuremenge S zur vorhandenen Salzmenge S' als Neutralisationscoefficienten $\frac{S}{S'}$ (vergl. Col. II und IV der Tabelle I), so stehen, wie die weiter unten folgende theoretische Betrachtung zeigt, die Neutralisationscoefficienten zweier Säuren in umgekehrtem Verhältniss zu ihren Affinitäten zum Alkali, d. h. ihren Energiewerthen.

In der folgenden Tabelle sind sämtliche Säuren zur Ameisensäure in Beziehung gebracht. Die gefundenen Zahlen zeigen eine sehr gute Uebereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen.

Tabelle II.

Verhältniss der Affinität der folgenden Säure zur Ameisensäure	Berechnet aus den Neutralitäts- coefficienten für rothes Lacmoid (Col. II, Tab. I)	Berechnet aus den Neutralitäts- coefficienten für blaues Lacmoid (Col. IV, Tab. I)	Nach Ostwald's Tabellen umgerechnet		
			Berechnet aus der Zerlegung des Methylacetats	Berechnet aus den Werthen der elektrischen Leitfähigkeit	Berechnet aus der Inversion des Rohrzuckers
Essigsäure . . .	0.2592	0.267	0.2633	0.2523	0.2614
Propionsäure . .	0.2307	0.247	0.232	0.1934	—
Buttersäure . . .	0.2028	0.238	0.229	0.1881	—
Isobuttersäure . .	0.1891	0.238	0.2045	0.1851	0.2189
Valeriansäure . .	0.2167	0.267	—	0.248	—
Milchsäure . . .	0.777	0.808	0.687	0.619	0.6993
Oxyisobuttersäure .	0.8198	0.82	0.7022	0.738	0.6928

Die im Vorhergehenden geschilderte Methode ergab sich aus folgenden theoretischen Erwägungen.

Wenn wir eine Säure mit dem Salz einer anderen zusammenbringen, so dass zwei neue Verbindungen entstehen, so gilt für den Zustand des chemischen Gleichgewichtes das Guldberg-Waage'sche Gesetz. Dasselbe musste seine Gültigkeit behalten für den Fall, dass eine der beiden Säuren ein Indicator war.

Wenn wir nun eine bestimmte Menge einer organischen, zunächst einbasischen Säure, z. B. Essigsäure, von bekanntem Gehalt allmählich mit Alkali versetzen, so tritt, wie bereits erwähnt, ein Punkt ein, in welchem ein Tropfen des Gemenges von Säure und Salz rothes Lacmoid gerade blau färbt. Es besteht dann zwischen den Säure- und Salzmengen einerseits, dem Lacmoidpapier andererseits ein Gleichgewichtszustand, der ausgedrückt werden kann durch die Gleichung

$$\frac{C}{C'} = \frac{(p' + x)(q' + x)}{(p - x)(q - x)}.$$

In dieser bezeichnet C resp. C' die Affinität des Lacmoids bezw. der Essigsäure zum Alkali, p die Menge der im rothen Lacmoidpapier enthaltenen und zur Reactionsprüfung verwendeten freien »Lacmoid-säure«, q die Menge essigsauren Natriums, die in dem zur Reactionsprüfung verwendeten Tropfen enthalten ist, p' die bei Beginn der Reaction schon vorhandene freie Essigsäuremenge im selben Tropfen und q' die im rothen Lacmoid etwa vorhandene (für uns nicht wahrnehmbare Menge) blauen Farbstoffs. (Wie man bei der Darstellung des rothen Lacmoidpapiers leicht beobachten kann, enthält dasselbe stets gewisse Mengen blauen Lacmoids.)

Stellen wir dieselbe Reaction in analoger Weise mit einer zweiten organischen Säure, z. B. Ameisensäure, an, deren Energiecoefficient C'' ist, wobei wir natürlich ein Lacmoidpapier von gleicher Beschaffenheit verwenden, so erhalten wir, wenn die in Betracht kommenden Mengen der Ameisensäure und des ameisen-sauren Natriums P' und Q sind, die Zahl der umgesetzten Aequivalente y beträgt, die Formel

$$\frac{C}{C''} = \frac{(P'' + y)(q' + y)}{(p - y)(Q - y)}.$$

Durch Division erhalten wir

$$\frac{C''}{C'} = \frac{(p' + x)(q' + x)(p - y)(Q - y)}{(p - x)(q - x)(P' + y)(q' + y)}.$$

Da für unseren speciellen Fall, wo wir für beide Gemenge die gleiche Nuance eben beginnender Blaufärbung aufsuchen, die Menge Alkali, die dem einen bezw. anderen Salz im Moment der Blaufärbung entzogen wird, die gleiche ist, $x = y$ wird, so erhalten wir zunächst die Gleichung

$$\frac{C''}{C'} = \frac{(p' + x)}{(q - x)} \cdot \frac{(Q - x)}{(P' + x)}.$$

Nun ist aber gleichzeitig x für die Phase, die wir im Auge haben, relativ sehr klein, so dass wir es ohne grossen Fehler gleich 0 setzen können. Wir erhalten dann

$$\frac{C''}{C'} = \frac{p'}{q} : \frac{P}{Q}.$$

$\frac{p'}{q}$ bezw. $\frac{P}{Q}$ geben das Verhältniss derjenigen Säure- und Neutral-salzmengen an, die in der zur Reactionsprüfung verwendeten Flüssig-keitsmenge vorhanden waren. Dieses Verhältniss, »Mischungsver-hältniss« (*ααξ έξοχη*), ist uns aber bekannt, da wir das ganze Gemenge empirisch feststellen, es entspricht dem Neutralisations-coefficienten $\frac{S}{S'}$ (s. o.).

Wir ermitteln somit die relative Affinität zweier (einbasischer) organischer Säuren, indem wir die Neutralisationscoefficienten für rothes Lacmoid feststellen.

Für die Titrirung mit blauem Lacmoid musste die analoge Gleich-gewichtsgleichung und somit dasselbe Gesetz gelten. Die auf diesem Wege ermittelten Zahlen sind nur relativ ungenauer, da bei Fest-stellung des Coefficienten $\frac{S}{S'}$ die Titrirungsfehler zu sehr in's Gewicht fallen.

In ähnlicher Weise lassen sich auch für die zwei- und mehr-basischen Säuren die Affinitäten bestimmen; das Verhalten derselben stimmt nur insofern nicht mit den einbasischen überein, als die Frage

zu entscheiden ist, ob die verschiedenen COOH-Gruppen gleiche resp. annähernd gleiche oder nicht vielmehr sehr differente Affinität zum Alkali besitzen.

In analoger Weise, wie bereits auseinandergesetzt, wurden Normallösungen verwendet, so dass 10 ccm der Säurelösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge zur völligen Sättigung bedurften. Die erzielten Resultate giebt folgende Tabelle:

	Eintritt der Alcalescenz für rothes Lacmoid nach	Aufhören der Acidität für blaues Lacmoid nach	Eintritt der Alcalescenz für Lacmoid u. s. w.
Oxalsäure	6.6	9.7	} nach 10 ccm
Weinsäure	5.2	9.6	
Traubensäure . . .	5.2	9.6	
Apfelsäure	2.8	9.0	
Bernsteinsäure . . .	1.2	8.5	
Citronensäure . . .	3.0	8.7	

Wie sich aus dieser Tabelle ergibt, besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den ersten und den letzten drei Säuren. Bei den ersten tritt Alcalescenz ein in einem Gemenge von saurem und neutralen Salz, bei den letzteren in einer Mischung von Säure und saurem Salz.

Setzen wir für die letzteren den Fall, dass die COOH-Gruppen unter einander ungefähr gleich seien, dass somit die Affinität nur von der Zahl der COOH-Gruppen abhängt, dann bestimmen wir den »Neutralisationscoefficienten« durch Feststellung des Verhältnisses der freien und gesättigten COOH und wir erhalten, wie folgende Tabelle zeigt Energiewerte, die (bezogen auf Ameisensäure = 1) mit den durch andere Beziehungen ermittelten hinlänglich gut übereinstimmen.

Energie der	Berechnet aus den Neutrali- sations- coefficienten	Inversion des Rohrzuckers	Zerlegung des Methylacetats	Elektrische Leitfähigkeit
Apfelsäure	0.9074	0.83	0.9007	0.7976
Bernsteinsäure . . .	0.3482	0.3594	0.3816	0.3458
Citronensäure . . .	1.0	1.1307	1.2442	0.988

Aus den Titrationsergebnissen dieser Säuren mit blauem Lacmoid erhalten wir die Energie ihrer sauren Salze, d. h. die Energien ihrer zweiten COOH u. z. (Ameisensäure = 1 gesetzt) für

saures apfelsaures Natrium 0.188;

saures bernsteinsaures Natrium 0.109. (Diese Werthe sind nur als annähernde zu betrachten).

Ganz anders liegen die Verhältnisse für die Oxal-, Wein- und Traubensäure, deren saure Salze das Alkali so fest binden, dass sie von Lacmoid nicht zerlegt werden können, während ihr Neutralsalz sein Alkali mit diesem theilt.

Wir haben es also offenbar mit unter einander sehr differenten Carboxylen zu thun. Wir können somit diese Säuren als solche nicht direct mit den einbasischen vergleichen, dagegen können wir die Energie der sauren Salze bestimmen und erhalten als Coëfficienten für

Monooxalat 1.098;

Monotararat 0.097 (bezogen auf Ameisensäure = 1).

Da nun nach Ostwald's Angaben die relative Energie der freien Oxal- bezw. Weinsäure ca. 12.1—13.3, bezw. 1.75 ist (bezogen auf Ameisensäure), so ergibt sich die Energie des ersten COOH für diese beiden Säuren zu etwa 11.5 bezw. 1.6.

Es ist somit die Energie des ersten COOH in der Oxal- und Weinsäure etwa 10 resp. 17 mal so stark als die des zweiten.

Für die zuerst erwähnten zweibasischen Säuren ergibt eine analoge Berechnung das 2—3fache.

Es ist bei den zweibasischen Säuren die Verwandtschaft einer COOH-Gruppe zum Alkali grösser, so lange das andere COOH frei ist, als dann, wenn es an Alkali gebunden ist. Und zwar nimmt diese Differenz mit der Stärke der Säuren zu.

Nach unserer Methode lassen sich somit die Energiecoëfficienten sämtlicher zweibasischer Säuren und ihrer ersten bezw. Carboxyle berechnen.

Schliesslich wurden noch in Wasser lösliche Ester, Amidosäuren und Säureamide, sowie Eiweisskörper auf ihr Verhalten gegen Lacmoid geprüft.

Des weiteren sei auf eine demnächst in Pflüger's Archiv erscheinende ausführlichere Darstellung, die gleichzeitig die Theorie der Indicatoren behandelt, verwiesen.