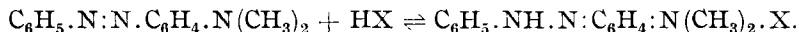


Umwandlung der inneren Salze in die offenen Amino-säuren um so mehr zunimmt, je mehr das Lösungsmittel, d. i. der ursprünglich homogene Diazotessigester, aufgebraucht wird und statt dessen der durch Umsetzung mit dem untersuchten Helianthin substituierte Essigester entsteht.

147. A. Hantzsch und W. Voigt:
Bestimmung der Acidität undissoziierter Säuren durch Dimethyl-
amino-azobenzol als Indicator.

(Eingegangen am 15. Februar 1929.)

Nach den Untersuchungen des einen¹⁾ von uns kann die Stärke oder der Aciditätsgrad der Säuren nicht rein physikalisch nach der klassischen Dissoziations-Theorie aus ihrer Leitfähigkeit in wäßriger Lösung, also nicht durch ihre verschiedene Tendenz zur Dissoziation, berechnet werden; denn in wäßriger Lösung gehen sie in Hydroxoniumsalze über, und zwar um so leichter und vollständiger, je stärker die betreffenden Säuren sind. Ihre wahre Acidität kann nur chemisch auf Grund ihrer verschiedenen Tendenz zur Salzbildung²⁾ ermittelt werden, oder, was im Prinzip dasselbe, aber in praxi bequemer ist, durch die verschiedene Stabilität ihrer Salze, die nach dem einfachen Schema des Zerfalls von Ammoniumsalzen $X[HNR_3] \rightarrow XH + NR_3$ sich in Säure und ein Amin bzw. ein Basen-anhydrid spalten. Experimentell am einfachsten nachzuweisen und zu verfolgen ist dieser Zerfall dann, wenn er sich optisch dadurch ermitteln läßt, daß bei der Bildung und natürlich auch beim Zerfall solcher Salze sich die Farbe derartiger Systeme infolge einer intramolekularen Umlagerung verändert, also bei Verwendung solcher Basen-anhydride, die sich bei der Salzbildung, und natürlich auch bei ihrer Regeneration aus ihren Salzen, konstitutiv und damit auch optisch verändern, d. i. bei Indicator-Basen-anhydriden. Als ein solches ist, wie bereits früher, das gelbe Dimethylamino-azobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (Dimethylgelb), gewählt worden, dessen Salze rot sind, indem hierbei das azoide Amin in chinoide Salze übergeht:



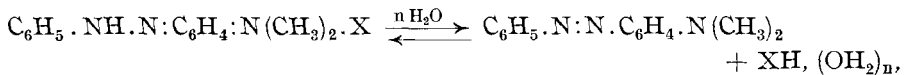
Die Lage dieses Gleichgewichtes ist zwar in erster Linie von der Stärke der Säure abhängig, aber in zweiter Linie auch von der Natur der „Lösungsmittel“. Durch deren Natur, vor allem durch die Verschiedenheit ihrer dissoziierenden Kraft, d. i. ihrer Dielektrizitätskonstanten, wird die Wirkung und damit die Stärke von Säuren sehr verschieden beeinflußt. Nur die gesättigten Kohlenwasserstoffe und annähernd auch ihre Halogenderivate, vor allem Tetrachlorkohlenstoff und in etwas geringerem Grade auch Chloroform, sind fast indifferente Lösungsmittel, wirken also fast nur als Verdünnungsmittel, wogegen alle sauerstoff-haltigen Lösungsmittel, also nicht nur Wasser, sondern auch Alkohole und Äther, mit den Säuren chemisch reagieren, und zwar um so stärker, je stärker die Säuren sind. Die drei stärksten Säuren: Perchlorsäure, Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure

¹⁾ Ztschr. Elektrochem. **29**, 224 [1923], **30**, 206 [1924]; B. **58**, 626 [1925].

²⁾ vgl. Louis P. Hammett, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2666 [1928].

lösen sich in diesen Medien zu Oxoniumsalzen; etwas schwächere Säuren, wie Salzsäure und Salpetersäure, die zwar in alkoholischen und wäßrigen Lösungen bei mäßiger Konzentration auch total als Oxoniumsalze vorhanden sind, werden dagegen von Äther bei gewöhnlicher Temperatur nur zu Ätheraten, z. B. zu $O_2N.OH.O(C_2H_5)_2$, gelöst und verbleiben alsdann im Zustand homöopolarer, ester-ähnlicher Nicht-elektrolyte. Je schwächer die Säuren werden, um so weitgehender bleiben sie selbst in wäßriger Lösung bei starker Verdünnung partiell noch als nicht-dissoziierende Säure-Hydrate gelöst. Die Alkohole nehmen den Säuren gegenüber natürlich eine Mittelstellung zwischen Wasser und Äther ein. Mit steigenden Molekulargewichten werden sie in dieser Funktion dem Äther immer ähnlicher.

Wegen dieser Zwischenstellung sind die Alkohole vorerst als Lösungsmittel für unsere Zwecke ausgeschieden worden. Andererseits ist aber auch das anscheinend normalste Lösungsmittel, das Wasser, zur Bestimmung dieser Indicator-Gleichgewichte ungeeignet; denn der Gleichgewichtszustand zwischen Dimethylgelb-Salzen und Hydroxoniumsalzen:



aus dem der Grad der Hydrolyse zu bestimmen wäre, geht wegen der minimalen Wasser-Löslichkeit des Dimethylgelbs durch dessen Ausscheidung in den einer fast totalen Zersetzung über. Deshalb sind von den charakterisierten beiden Gruppen der Lösungsmittel zunächst nur zwei verwendet worden: von den praktisch indifferenten Medien das Chloroform deshalb, weil sich in diesem auch die meisten anorganischen Salze des Dimethylgelbs lösen, und von den chemisch auf starke Säuren salzbildend wirkenden Medien der Äther.

Diese Lösungsmittel müssen natürlich von dem chemisch aktivsten und deshalb am störendsten wirkenden „Lösungsmittel“, dem Wasser, möglichst völlig befreit worden sein. Chloroform konnte aus dem besten Handelspräparat durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser und Trocknen über frisch geglühtem Kaliumcarbonat genügend scharf entwässert werden. Äther wurde nach der Trocknung über Natrium nur frisch destilliert verwendet.

Die Salze der starken Säuren (Perchlorat, Hydrochlorid, Nitrat und Trichlor-acetat) wurden durch Vermischen äquivalenter ätherischer Lösungen von Säure und Dimethylgelb und Ausfällen mit Petroläther hergestellt, abfiltriert, über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert. Zu diesem Zwecke wurde eine möglichst konzentrierte alkoholische Lösung einer abgewogenen Menge des Salzes mit viel heißem Wasser verdünnt und mit Natronlauge unter Zusatz von Phenol-phthalein wie üblich titriert. Nur die Salze der schwachen Carbonsäuren, z. B. das Acetat und Formiat, konnten wegen ihrer Instabilität nicht als solche, sondern nur in Lösung verwendet werden. Deshalb wurden äquivalente Mengen von Dimethylgelb und sorgfältig entwässerter Säuren in einer genau abgemessenen, aber möglichst geringen Menge des Lösungsmittels, in welchem die Aciditäts-Bestimmung stattfinden sollte, gelöst und dann untersucht.

Methode.

Die ersten Indicator-Versuche wurden mit Dr. Ernst Fischer³⁾ so ausgeführt, daß in äquivalenten Lösungen der Säuren in verschiedenen

³⁾ Dissertat., Leipzig 1921.

Lösungsmitteln durch Zusatz konstanter Mengen Dimethylgelb die roten chinoiden Salze erzeugt wurden. Diese Lösungen wurden alsdann mit demselben Lösungsmittel solange versetzt, bis der Farbumschlag in gelb eingetreten, die Salze also in Säure und freies Dimethylgelb gespalten waren. Aus der Verdünnung, bei welcher dieser Farbumschlag in indifferenten Medien eintritt, ergibt sich, in Normalitäten umgerechnet, ein zahlenmäßiger Ausdruck für die Stärke der verschiedenen Säuren. Später wurden die Säuren in dem betreffenden Lösungsmittel von bekannter Konzentration mit einer bestimmten Menge des Indicators versetzt und nun colorimetrisch diejenige Säure-Konzentration in wäßriger Lösung bestimmt, in der sie mit der gleichen Indicator-Menge denselben Farbton ergab. Diese Methode ist genauer als die erstere und gestattet zugleich, die Stärke der Säure bei verschiedener Verdünnung der Säure zu bestimmen, im Gegensatz zur ersteren, welche die Acidität nur bei einer einzigen Konzentration angibt, eben bei derjenigen, bei welcher die Säure mit der Indicator-Base kein Salz mehr zu bilden vermag. Doch war es bei der letzteren, genaueren Methode nicht möglich, Messungen bei vollständigstem Feuchtigkeits-Abschluß auszuführen, da die Gefäße des Colorimeters, in welche die zu vergleichende Indicatorsalz-Lösung übergeführt wird, sich wegen ihrer Konstruktion nicht so dicht abschließen lassen, um den Zutritt von feuchter Luft vollständig zu verhindern. Weiterhin nehmen die colorimetrischen Messungen längere Zeit in Anspruch, so daß der mit Luft in das Untersuchungsgefäß diffundierte Wasserdampf die Messungs-Ergebnisse merklich beeinflussen kann.

Deshalb ist zu den folgenden Messungen die erstere, einfachere Methode benutzt worden, jedoch mit der wesentlichen und zweckmäßigen Abänderung, von den Dimethylgelb-Salzen bzw. von gleichmolaren Lösungen von Säuren und Dimethylgelb auszugehen und deren praktisch vollständige Spaltung in ihre Komponenten in nicht-ionisierenden Medien durch den bei einer bestimmten Verdünnung eingetretenen Farbumschlag festzustellen. Auch diese abgeänderte Indicator-Methode ist natürlich als Meßmethode an Genauigkeit nicht mit der Leitfähigkeits-Methode zu vergleichen. Sie wird auch, umgekehrt wie letztere, um so ungenauer, je schwächer die Säuren sind, weil sich deren Salze schon bei geringer Verdünnung in ihre Komponenten spalten, und weil schon mäßig konzentrierte Dimethylgelb-Lösungen nicht rein gelb, sondern rotgelb erscheinen. So würden sich die relativ geringen Unterschiede in den Dissoziationskonstanten wie sie von Wilh. Ostwald bei den höheren Fettsäuren nachgewiesen sind, nicht mehr indicatorisch erkennen und selbst größere Differenzen, wie zwischen Essigsäure und Propionsäure, nicht genau nachweisen lassen. Die Methode wird aber mit steigender Acidität der Säuren genauer und übertrifft schon bei den stärksten Carbonsäuren die Leitfähigkeits-Methode, da z. B. die Dissoziationskonstante der Trichlor-essigsäure nicht mehr exakt nach der Formel des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes berechnet werden kann. Vor allem gestattet die Indicator-Methode bei den noch stärkeren Säuren, die in wäßriger Lösung fast gleich stark dissoziiert sind und nach der Dissoziations-Theorie fast gleich stark wären, noch sehr große Unterschiede in der Acidität zu ermitteln, wenn auch vorläufig nur qualitativ. Die nach dieser chemischen Methode gefundenen „Verdünnungs-Werte“, d. i. die auf Gramm-Äquivalente im Liter des betr. Lösungsmittels bezogenen Zahlen, dürfen also als Maß für die verschiedene Stabilität der Salze, also wenigstens annähernd auch für die Acidität der stärksten Säuren, angesehen werden.

Um die mit der Leitfähigkeits-Methode erhaltenen Dissoziationskonstanten und die mit der Indicator-Methode in dem chemisch fast indifferenten Lösungsmittel Chloroform erhaltenen Werte der Acidität mit einander vergleichen zu können, sind in der Tabelle 1 die Carbonsäuren nach steigenden Werten ihrer Acidität angeordnet, mit ihren Dissoziationskonstanten verglichen und des besseren Vergleichs wegen noch beide Zahlenwerte auf Essigsäure = 1 bezogen worden.

Tabelle 1.

Spaltung des Dimethylgelb-Salzes von	in trockenem CHCl_3		Dissoziat.- Konst. nach Ostwald	Dissoziat.- Konst. bezog. auf Essigsäure = 1 (abgerundet)
	Verdünnung in Litern auf 1 Mol.	bezogen auf Essig- säure = 1		
$\text{CH}_3.\text{COOH}$	0.06	1	1.86×10^{-5}	1
$\text{CH}_2\text{J}.\text{CH}_2.\text{COOH}$	0.6	10	9×10^{-5}	5
$\text{H}.\text{COOH}$	38	633	2.14×10^{-4}	12
$\text{CH}_2\text{Br}.\text{COOH}$	63	1050	1.38×10^{-3}	74
$\text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{COOH}$	64	1067	1.08×10^{-3}	58
$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{COOH}$	70	1167	1.55×10^{-3}	83
$\text{COOH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$	243	4050	1.61×10^{-3}	87
<i>cis</i> - $\text{COOH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$...	1365	22750	1.5×10^{-2}	806
$\text{N}_3.\text{CSSH}$	1450	24160	2.4×10^{-2}	1290
$\text{CBr}_3.\text{COOH}$	3200	53330	—	—
$\text{CCl}_3.\text{COOH}$	5700	95000	2×10^{-1}	10750

Nach dieser Tabelle verändern sich die Aciditäten der nicht-dissoziierten Säuren im allgemeinen symbar ihrer Dissoziationskonstanten. Die geringen Unstimmigkeiten, die bei der Monochlor-essigsäure, Monobrom-essigsäure und α -Brom-propionsäure bestehen, dürften innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegen. Es ist aber auch zu berücksichtigen, daß Chloroform nicht ein absolut indifferentes Lösungsmittel ist, bzw. daß die verschiedenen Säuren mit Chloroform entsprechend ihrer verschiedenen Löslichkeit auch Solvate von verschiedener Stabilität bilden, und daß dadurch die Spaltung der Salze untergeordnet beeinflußt wird. Bemerkenswert ist aber, daß die Symbasie beider Zahlenreihen sich auch bei den Dithio-carbonsäuren zeigt, wie an deren einzigem gut krystallisierten Repräsentanten, der Azido-dithiocarbonsäure, $\text{N}_3.\text{CSSH}$, nachgewiesen wurde, die aus ihrem aus Natriumazid und Schwefelkohlenstoff gebildeten Natriumsalz durch Ausfällen mit Salzsäure bei 0° vom Schmp. $51-52^\circ$ erhalten und rasch über Phosphorperoxyd getrocknet wurde.

Die Tabelle zeigt aber vor allem, daß die Aciditäten der Säuren nach der Indicator-Methode viel rascher und stärker ansteigen als ihre Dissoziationskonstanten. So ist die Dissoziationskonstante der Ameisensäure rund nur 12-mal, ihre Acidität dagegen rund 600-mal so groß wie die der Essigsäure, da das Formiat des Dimethylgelbs erst bei mehr als 600-fach stärkerer Verdünnung als das Acetat völlig gespalten wird, und die der Trichlor-essigsäure ist rund 10-mal so groß wie ihre

Dissoziationskonstante. Von den beiden Dicarbonsäuren sind nur ihre Salze mit 1 Mol. Dimethylgelb untersucht, also die Säuren als einbasische behandelt worden, weil die Dissoziationskonstanten der zweiten Stufe so klein sind, daß sie hier vernachlässigt werden können.

Endlich bringt die Tabelle zum Ausdruck, daß die Werte der Aciditäten innerhalb eines fast 10-mal so großen Intervalls liegen wie die der Dissoziationskonstanten. Dies ist, wie schon mehrfach erwähnt, auf den nivellierenden Einfluß des Wassers zurückzuführen, demzufolge die starken Säuren in wäßriger Lösung durch fast totale Bildung von Hydroxoniumsalzen schwächer werden, die schwachen dagegen stärker erscheinen, was an anderer Stelle erklärt werden soll. Dagegen bleiben in dem praktisch indifferenten, fast nur als Verdünnungsmittel wirkenden Chloroform derartige störende Wirkungen aus.

Um den Einfluß des in Chloroform gelösten Wassers auf die Spaltung der Indicator-Salze festzustellen, wurden dieselben Versuche mit denselben Säuren in einem mit Wasser geschüttelten und dann filtrierten Chloroform ausgeführt. Das Resultat zeigt die folgende Tabelle 2.

Tabelle 2.

Spaltung des Dimethylgelb-Salzes von	bei einer Verdünnung von 1 Mol. Salz in Litern Chloroform	
	trocken	feucht
CH ₃ .COOH	0.06	0.11
CH ₂ J.CH ₂ .COOH	0.6	0.8
H.COOH	38	40
CH ₂ Br.COOH	63	75
CH ₃ .CHBr.COOH	64	78
CH ₂ Cl.COOH	70	65
COOH.CH ₂ .COOH	243	235
<i>cis</i> -COOH.CH:CH.COOH ..	1365	1187
CBr ₃ .COOH	3200	1980
CCl ₃ .COOH	5700	4200

Wie man sieht, tritt der oben erwähnte Einfluß des Wassers, obgleich sehr abgeschwächt, sogar in einer Chloroform-Lösung auf. Die bei den starken bis mittelstarken Monocarbonsäuren zu konstatierende Schwächung der Säure-Stärke nimmt von der Trichlor-essigsäure bis Monochlor-essigsäure ab, deren Acidität in beiden Lösungen ungefähr gleich bleibt. Die noch schwächeren Säuren werden dagegen auch durch weniger Chloroform stärker, und zwar α -Brom-propionsäure nur wenig stärker, Essigsäure aber fast doppelt so stark. Auch das in Chloroform gelöste Wasser wirkt also ähnlich, nur viel schwächer nivellierend als reines Wasser: Die betreffenden Zahlen-Differenzen der Acidität zwischen Essigsäure und Trichlor-essigsäure in trockenem Chloroform von fast 1:100000 werden durch das in Chloroform gelöste Wasser auf ungefähr 1:38000 reduziert.

Ganz anders als das fast indifferente Chloroform wirkt der Äther auf die Carbonsäuren, und zwar deshalb, weil er mit ihnen Ätherate vom Typus R.COOH..O(C₂H₅)₂ bildet.

Tabelle 3.

Spaltung des Dimethylgelb-Salzes von	bei einer Verdünnung von 1 Mol. Salz in Litern	
	Äther	Chloroform
	$\text{CH}_3\text{.COOH}$	unbestimm-
$\text{CH}_2\text{J.CH}_2\text{.COOH}$	bar gering	0.6
H.COOH	0.7	38
$\text{CH}_2\text{Br.COOH}$	2	63
$\text{CH}_2\text{.CHBr.COOH}$	2	64
$\text{CH}_2\text{Cl.COOH}$	4.5	70
$\text{COOH.CH}_2\text{.COOH}$	12	243
<i>cis</i> - COOH.CH:CH.COOH ..	48	1365
$\text{CBr}_3\text{.COOH}$	54	3200
$\text{CCl}_3\text{.COOH}$	70	5700

Nach Tabelle 3 werden also alle Dimethylgelb-Salze durch Verdünnen mit Äther sehr viel rascher als durch Chloroform total in Dimethylgelb und die betr. Säure-Ätherate gespalten. Hierzu genügt z. B. bei dem Salz der Trichlor-essigsäure ein 80-mal geringeres Volum Äther und bei der Ameisensäure ein rund 50-mal geringeres Volum Äther als Chloroform. Für die noch schwächeren Säuren sind diese Zahlen nur deshalb nicht genau zu bestimmen, weil die sehr geringen benötigten Mengen Äther nicht genau abgemessen werden können, und weil die Beobachtung des Eintritts der totalen Spaltung durch die rotgelbe Farbe der konzentrierten Dimethylgelb-Lösung sehr erschwert ist.

Durch einen Wasser-Gehalt des mit Wasser geschüttelten Äthers werden diese Zahlenwerte nicht wesentlich vermindert, wie Tabelle 4 veranschaulicht, aber doch bei den stärksten Säuren ein wenig herabgedrückt — wieder entsprechend der nivellierenden Wirkung des Wassers.

Tabelle 4.

Spaltung des Dimethylgelb-Salzes von	bei einer Verdünnung von 1 Mol. Salz in Litern Äther	
	trocken	feucht
	H.COOH	0.7
$\text{CH}_2\text{Br.COOH}$	2	2.1
$\text{CH}_2\text{.CHBr.COOH}$	2	2
$\text{CH}_2\text{Cl.COOH}$	4.5	4.7
$\text{COOH.CH}_2\text{.COOH}$	12	12.2
<i>cis</i> - COOH.CH:CH.COOH ..	48	52
$\text{CBr}_3\text{.COOH}$	54	59
$\text{CCl}_3\text{.COOH}$	75	80

Von den wichtigsten Carbonsäuren konnte nur die Oxalsäure nicht in Form ihres Dimethylgelb-Salzes auf ihre Acidität untersucht werden, weil das feste, violette Dimethylgelb-Oxalat sowohl in Chloroform, als auch in Äther unlöslich ist. Dieses Oxalat wurde durch Schütteln von feingepulverter wasser-freier Oxalsäure mit dimethylgelb-haltigem Chloroform dargestellt. Die Analyse des violetten Bodenkörpers (s. Analyse I) gibt gute Resultate, wenn die freie Oxalsäure durch Anwendung eines Über-

schusses von Dimethylgelb vollständig in das Salz verwandelt worden ist. Das violette Dimethylgelb-Oxalat enthält auf 1 Mol. Base 2 Mol. Säure und ist demnach dem Kaliumtetraoxalat analog. Auch das mit Petroläther aus ätherischen Lösungen beider Komponenten gefällte Oxalat hat fast dieselbe Zusammensetzung, selbst wenn beide Komponenten nicht im äquimolaren Verhältnis vorhanden waren (Analyse II u. III):

Analyse I: 0.0552 g Sbst.: 4.40 ccm	}	0.114-n. NaOH,	gef. 43.8%	}	44.3%: ber. 44.4%
„ II: 0.0356 g „ 3.10 „			„ 44.5%		
„ III: 0.0432 g „ 3.92 „			„ 45.6%		

Bestimmung der Acidität der stärksten Säuren.

Die anorganischen Säuren von einfachster Zusammensetzung, die so stark sind, daß sie dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht mehr folgen, also in wäßriger Lösung fast gleich stark erscheinen, sind bekanntlich Perchlorsäure, Jod-, Brom- und Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Von ihrer Aciditäts-Bestimmung schied allerdings die Schwefelsäure wegen der Unlöslichkeit ihres Dimethylgelb-Salzes in Chloroform aus. Die Salze der übrigen Säuren sind, wie übrigens zu erwarten war, so stabil, daß sie in wasser-freiem Chloroform selbst bei den größten Verdünnungen (bis zu $\frac{1}{50000}$) nicht vollständig in ihre Komponenten gespalten werden. In feuchtem, mit Wasser geschütteltem und dann filtriertem Chloroform war eine Spaltung mit graduellen Unterschieden zu beobachten. Nach drei von einander unabhängigen Versuchen war das Hydrochlorid bei den Verdünnungen 27700, 27900 und 28300, im Mittel also bei rund 28000 Litern Verdünnung gespalten.

Daraufhin wurden auch die Salze der anderen stärksten Säuren analog untersucht, allerdings mit Ausnahme des Jodids, weil die freiwerdende Jodwasserstoffsäure bekanntlich mit Äther rasch unter Bildung von Äthyljodid und Alkohol reagiert. Diese Versuche konnten hier nicht wie bei den Carbon-säuren in absol. Äther ausgeführt werden, weil sich die Dimethylgelb-Salze dieser stärksten anorganischen Säuren darin nicht oder nur sehr schwer lösen, sondern erst bei Anwesenheit von etwas Chloroform. Deshalb wurden diese Salze (etwa 0.0050 g) zuerst in 5 ccm Chloroform gelöst und dann allmählich mit Äther bis zur vollkommenen Spaltung versetzt. Da diese vollkommen gespaltenen Lösungen aber noch verdünnter als $n/1000$ sind, kommt die geringe Menge von höchstens 0.5% Chloroform kaum in Betracht, weil es der Säure gegenüber als völlig inaktiv gelten kann. Die Resultate sind als Mittelwerte mehrerer Versuche in Tabelle 5 angeführt.

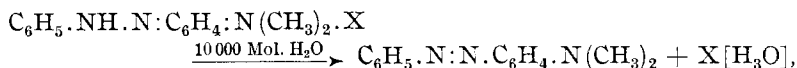
Tabelle 5.

Spaltung des Dimethylgelb-Salzes von	bei einer Verdünnung von 1 Mol. Salz in Litern			
	CHCl ₃		Äther + 5 ccm CHCl ₃	
	trocken	feucht	trocken	feucht
ClO ₄ H	unerreich-	37500	15000	6900
BrH	bar hoch	34100	13900	3000
ClH	„	28000	1900	2700
NO ₃ H	„	24500	1400	2300

Das Perchlorat ist, wie zu erwarten, das stabilste und das Nitrat das zersetzlichste Salz. Die Acidität dieser vier Säuren nimmt also ab in der Reihenfolge:



also genau so wie ihre Geschwindigkeiten, mit welchen sie unter gleichen Bedingungen den Diazo-essigester unter Abspaltung von Stickstoff zersetzen⁴⁾. Sicher wirkt das in Chloroform enthaltene Wasser auf die Salze dieser stärksten Säuren chemisch ähnlich einer Hydrolyse. Da bei 18° 1 l mit Wasser gesättigtes Chloroform 0.75 Vol.-% Wasser enthält, sind bereits in 1000 l desselben rund 420 Mol. Wasser enthalten. Eine völlig gespaltene Lösung des Hydrochlorids enthält auf 1 Mol. Salz außer 200000 Mol. Chloroform etwa 10000 Mol. Wasser. Nach vollendeter Spaltung werden die Dimethylgelb-Salze der Perchlorsäure und Bromwasserstoffsäure total in Hydroxoniumsalze übergegangen sein:



wegen die schwächeren Säuren, Chlorwasserstoffsäure und besonders Salpetersäure, wegen der ungenügenden Mengen Wasser wohl z. T. auch als Säure-Hydrate $\text{XH} \dots (\text{OH}_2)$ vorhanden sein dürften.

Durch Äther werden diese gegen trocknes Chloroform unempfindlichen Salze bei viel geringeren Verdünnungen, also viel leichter, gespalten als durch wasser-haltiges Chloroform, und zwar deshalb, weil die großen Volumina von homogenem Äther natürlich chemisch viel energischer wirken als die geringen Mengen Wasser in feuchtem Chloroform. Denn wie Äther mit den schwachen Säuren Ätherate bildet, so wirkt er auch nach den mit Dr. A. Weißberger⁵⁾ ausgeführten Versuchen chemisch auf die stärksten Säuren, und zwar unter Bildung von Diäthylxoniumsalzen. Aber auch in absolut-ätherischen Lösungen nimmt die Acidität der vier Säuren in derselben Reihenfolge ab wie in wasser-haltigem Chloroform. Dasselbe gilt auch für die Lösungen in wasser-haltigem Äther, der bei 18° 2.8 Vol.-% Wasser enthält, nur wieder mit dem bemerkenswerten Unterschied, daß die Aciditäts-Unterschiede zwischen diesen Säuren, die in reinem Wasser chemisch fast verschwunden sind, auch durch den Wasser-Gehalt des Äthers viel geringer werden. So ist z. B. das Salz der Perchlorsäure, das in wasser-freiem Äther erst in mehr als 10-mal so großer Verdünnung wie das Nitrat zersetzt ist, in wäßrigem Äther schon in 3-mal so großer Verdünnung gespalten.

Die oben angeführte Tatsache, daß die Dimethylgelb-Salze der stärksten Säuren (Perchlorsäure, Jodwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure) selbst bei den größten Verdünnungen sich in Chloroform-Lösungen nicht, oder doch nicht vollständig, in ihre Komponenten spalten, also zur Bestimmung der Reihenfolge der Acidität nicht geeignet sind, nötigte zu dem Ersatz des Dimethylgelbs durch ein schwächer basisches Basen-anhydrid, das als Indicator fungieren kann. Hierfür erwiesen sich die Salze aus Dianisal-aceton am geeignetsten, deren rote Farbe in konzentrierter Lösung mit steigender Verdünnung über gelb schließlich in die schwach grünlichgelbe Farbe

⁴⁾ B. 58, 627 [1925].

⁵⁾ B. 58, 612, 941 [1925]; Ztschr. physikal. Chem. 125, 252 [1927].

des freien Ketons übergeht. Von den sehr starken Säuren konnten nach den von Hrn. Weißkopf ausgeführten Versuchen jedoch nur Bromwasserstoff-, Chlorwasserstoff- und Trichlor-essigsäure untersucht werden, da Perchlorsäure und Salpetersäure mit Dianisal-aceton sehr stabile Salze von violett-roter Farbe bilden, welche beim Verdünnen nicht nach grünlichgelb umschlägt, sondern auch in den verdünntesten Lösungen bestehen bleibt. Dieser Unterschied zwischen der stärksten Halogenwasserstoffsäure und den starken Sauerstoffsäuren kann noch nicht befriedigend erklärt werden, da Oxydationswirkungen der beiden Sauerstoffsäuren auf Dianisal-aceton nicht nachgewiesen werden konnten. Auch die zwischen Perchlorsäure und Bromwasserstoffsäure einzuordnende Jodwasserstoffsäure mußte deshalb ausgeschieden werden, weil durch die nicht zu vermeidende Oxydation des Jodwasserstoffs der Endpunkt der Messung wegen der violetten Farbe des Jods nicht deutlich genug erkannt werden konnte. Dagegen ist das Hydrobromid luft-beständig und konnte als solches verwendet werden, während vom instabilen Hydrochlorid eine Lösung durch Zusammenbringen der Komponenten in äquivalenten Mengen hergestellt werden mußte. Dasselbe gilt vom Trichlor-acetat.

Inaktivierungs-Grenzen

in Litern Chloroform auf 1 Mol. Dianisal-aceton-Salz von		
BrH	ClH	CCl ₃ .COOH
29900	3270	1800

Der Einfluß der sauerstoff-freien Lösungsmittel auf die Zersetzlichkeit der Indicator-Salze, der auf der verschiedenen Tendenz der Lösungsmittel beruht, mit den Komponenten der Salze, namentlich mit der Säure, Solvate zu bilden, ist von Hrn. Weißkopf an den Dianisal-aceton-Salzen zahlenmäßig nachgewiesen worden. Nur war dieser Vergleich bei diesen Salzen der stärksten Säuren dadurch beschränkt, daß sie außer in Chloroform nur in chloroform-haltigen Benzol-Kohlenwasserstoffen, aber nicht in Tetrachlorkohlenstoff und Hexan, löslich sind; denn schon beim mäßigen Verdünnen mit diesen Medien werden sie unter Ausscheidung des gelben Dianisal-acetons zersetzt. Auch hier mußten die geringen Mengen des Indicator-Salzes (z. B. vom Bromid 0.0050 g) in verschlossenem Kölbchen erst in 5 ccm Chloroform gelöst werden und wurden dann mit dem betr. Lösungsmittel in der oben beschriebenen Weise verdünnt.

Inaktivierungs-Grenzen

in Litern Lösungsmittel auf 1 Mol. Dianisal-aceton-Salz von			
	BrH	ClH	CCl ₃ .COOH
CHCl ₃	29900	3270	1800
C ₂ H ₂ Cl ₄	—	—	1070
C ₆ H ₆	7150	430	500
C ₇ H ₈	7910	450	490

Hiernach wirken also die Halogen-Derivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe schwächer inaktivierend, also weniger solvatisierend, als ungesättigte wie Toluol und Benzol, alle aber auch hier auf das Bromid stets weniger stark als auf das Chlorid, das auffallenderweise in den Benzol-Kohlenwasserstoffen noch etwas leichter gespalten wird als das Trichlor-acetat.

Die Resultate dieser Arbeit sind natürlich nur als erste Annäherungen zur Bestimmung der Aciditäten der stärksten Säuren zu bewerten; denn die betr. Versuche sind mit verschiedenen Fehlerquellen behaftet: Zunächst mit einer optischen Ungenauigkeit, da die Grenze des totalen Zerfalls der Dimethylgelb-Salze nicht genau bestimmt werden kann, bestehen wahrscheinlich stets nur sehr weit nach der Seite der Spaltprodukte der Salze verschobene Gleichgewichte des auf S. 976 behandelten Systems. Sodann werden völlig indifferente Lösungsmittel kaum existieren. So wirkt selbst das hierfür geeignete Chloroform gerade deshalb, weil es ein „Lösungsmittel“ der Salze ist, bereits durch Solvatation auf die Salze und ebenso auf ihre Spaltprodukte chemisch ein, was ebenfalls unberücksichtigt bleiben mußte.

148. Géza Zemplén und Árpád Gerecs: Notiz zur Synthese des Rohrzuckers.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 25. Februar 1929.)

Nach Veröffentlichung der wohlbekannten Synthese des Rohrzuckers von A. Pictet und H. Vogel¹⁾ unternahmen wir, um diese Synthese näher kennen zu lernen, eine ganze Reihe von Versuchen, sie nachzuarbeiten. Inzwischen erschien eine Bemerkung zur Rohrzucker-Synthese von Irvine, Oldham und Skinner²⁾, die darauf hinweisen, daß die Kondensation der γ -Tetraacetyl-fructose mit Tetraacetyl-glucose unter der Einwirkung von Phosphorpentoxyd nicht zum Rohrzucker führt. Unsere diesbezüglich ausgeführten Versuche, bei welchen die Bedingungen stark variiert wurden und die Verarbeitung der Reaktionsgemische ebenfalls sehr verschieden erfolgte, führten zu dem Resultat, daß allerdings eine Disaccharid-Bildung im Ausmaße von 10–15%, berechnet auf das Ausgangsmaterial, festzustellen ist; jedoch gelang es uns leider in keinem Fall, den Oktaacetyl-rohrzucker in Substanz abzuscheiden, auch nicht beim Impfen der verschiedenen, das Disaccharid-Gemisch enthaltenden Fraktionen. Besondere Versuche zeigten, daß sogar aus einem Gemisch, das 50% Oktaacetyl-rohrzucker und 50% Tetraacetyl-glykose bzw. 50% γ -Tetraacetyl-fructose enthält, der acetylierte Rohrzucker nicht zu isolieren war, da dieser gegen Fremdstoffen besonders empfindlich ist. Es scheint sich somit um ganz subtile Bedingungen zu handeln, ohne deren Einhaltung das Heraus-schälen des gebildeten Oktaacetyl-rohrzuckers nicht gelingt. Diese subtilen Bedingungen lassen sich aber aus der Beschreibung der Autoren nicht entnehmen.

¹⁾ A. Pictet und H. Vogel, *Helv. chim. Acta* **11**, 436 [1928].

²⁾ J. C. Irvine, J. W. H. Oldham u. A. F. Skinner, *Journ. Soc. chem. Ind.* **47**, 494 [1928].