

384. Wolf Johannes Müller und F. Suckert:
Ueber die Producte der Zersetzung der Brombernsteinsäure und
ihrer Salze in wässriger Lösung.

[Chemisches Universitätslaboratorium, Freiburg/Baden, philos. Abtheilung und
 städtische Chemieschule Mülhausen/Elsass.]

(Eingegangen am 6. Juni 1904.)

Ueber die Producte der Zersetzung der Brombernsteinsäure in wässriger Lösung gehen die Angaben in der Literatur erheblich auseinander:

Kekulé¹⁾ und später Tanatar²⁾ erhielten beim Erhitzen von verdünnten Brombernsteinsäurelösungen vorwiegend Aepfelsäure, während Fittig und Dorn³⁾ nur Fumarsäure gefunden haben wollen. Ebenso giebt Volhard⁴⁾ das Eindampfen wässriger Brombernsteinsäurelösungen als Darstellungsmethode für Fumarsäure an.

Bei qualitativer Untersuchung, bei der die Trennung der Säuren durch Ausschütteln mit Aether bewirkt wurde, fand der Eine⁵⁾ von uns, dass in verdünnten Lösungen vorwiegend Aepfelsäure, in concentrirten jedoch vorwiegend Fumarsäure gebildet wurde. Im Verlauf der weiteren Untersuchung der Dynamik der Brombernsteinsäurezersetzung, über die an anderer Stelle demnächst berichtet werden soll, machte sich der Mangel an quantitativen Untersuchungen in dieser Richtung geltend; da diese Bestimmungen einen scharfen Entscheid zwischen den Angaben der Literatur gestatten, hielten wir es für nützlich, die Resultate dieser Untersuchung auch an dieser Stelle mitzutheilen.

Zunächst musste eine Methode zur quantitativen Bestimmung ausgearbeitet werden. Hier waren verschiedene Möglichkeiten vorhanden; zuerst die bei den qualitativen Untersuchungen benützte Ausschüttelung. Diese Methode jedoch war wegen der Anwesenheit der Bromwasserstoffsäure von der Zersetzung her ausgeschlossen. Als zweite kam eine Titration der Fumarsäure mit Bromwasser in Betracht; bei der nahen Verwandtschaft der Aepfelsäure und Fumarsäure aber und vor allem bei der geringen Löslichkeit der Letzteren empfahl sich diese nicht. Die von uns schliesslich angewandte Methode war eine gewichtsanalytische. Fumarsäure und Aepfelsäure unterscheiden sich von einander nur um 1 Mol. Wasser. Da aus einer Titration einer

¹⁾ Kekulé, Ann. d. Chem., Supl.-Bd. 1, 133.

²⁾ Tanatar, Ann. d. Chem. 273, 39.

³⁾ Fittig und Dorn, Ann. d. Chem. 188, 87.

⁴⁾ Volhard, Ann. d. Chem. 286, 265.

⁵⁾ Wolf J. Müller, Zeitschr. für physikal. Chem. 41, 484 [1901].

vollständig zersetzten Brombernsteinsäurelösung die Gesamtmenge an organischer Säure bekannt war, konnte diese Gesamtmenge als fumarsaures Salz berechnet werden. Durch Eindampfen der Lösung in einer Platinschale und Wägen der Salze hingegen erhielt man die thatsächlichen Mengen der Salze; ein Unterschied im Gewicht kommt auf das Wasser, das die Aepfelsäure mehr enthält, und diese kann daraus berechnet werden. Die experimentelle Voraussetzung hierbei ist, dass äpfelsaure Salze so getrocknet werden können, dass sie ihr Wasser nicht abgeben. Es wurden daher mit reinen Säuren Versuche angestellt, die dies wirklich ergaben:

Versuch 1. Es wurden 0.1848 g Fumarsäure gelöst, mit Barytlauge neutralisirt, zur Trockne eingedampft und im Trockenschrank bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Theoretisch berechnetes fumarsaures Baryum .	0.4005 g
Gefunden	0.4008 »
	<u>0.0003 g</u>

Analysenfehler 0.08 pCt.

Versuch 2. Es wurden 21 ccm einer wässrigen Lösung von Aepfelsäure von der Normalität 0.1267 in gleicher Weise analysirt.

Berechnetes Baryumsalz	0.5372 g
Gefunden	0.5374 »
	<u>0.0002 g</u>

Analysenfehler 0.04 pCt.

Versuch 3. Es wurden 25 ccm einer 0.1500-normalen Bromwasserstofflösung analysirt.

Berechnetes Brombaryum	0.5564 g
Gefunden	0.5568 »
	<u>0.0004 g</u>

Analysenfehler 0.07 pCt.

Als dann ein Gemisch der Salze der 3 Säuren getrocknet wurden, war die Gewichtsconstanz mit einem Molekül Wasser mehr erreicht, das aber durch allmähliches Ansteigenlassen der Temperatur im Trockenschranke auf 140—150° vertrieben werden konnte. So wurde folgender Versuch angestellt.

Versuch 4. Es wurde eine Lösung von Fumarsäure, Aepfelsäure und Bromwasserstoffsäure von bekanntem Gehalt hergestellt (Fumarsäure + Aepfelsäure 0.2212-normal, Bromwasserstoff 0.1000-normal) und 50 ccm analysirt.

Durch Wägung gefunden	2.1575 g
Berechnetes Brombaryum	0.7426 »
Organische Salze	1.4150 g
Berechnetes fumarsaures Baryum	1.3900 »
Differenz	<u>0.0250 g</u>

Hieraus berechnet sich die angewandte Menge Aepfelsäure:

$$M_{H_2O} : M_{C_4H_4O_3 \cdot Ba} = \text{Differenz: } x = 18:269.5.$$

also

$$0.0250:18 = x:269.5$$

$$x = 0.3742 \text{ g}$$

$$\text{Fumarsaures Baryum} = 1.0408 \text{ g.}$$

Berechnet man die äquivalenten Mengen an freien Säuren, so findet man

$$0.1862 \text{ g Aepfelsäure,}$$

$$0.4804 \text{ » Fumarsäure} = 72.7 \text{ pCt. der Gesamtmenge.}$$

In Wirklichkeit waren genommen worden:

$$0.1858 \text{ g Aepfelsäure,}$$

$$0.4798 \text{ » Fumarsäure} = 72.86 \text{ pCt. der Gesamtmenge.}$$

$$\text{Mithin Analysenfehler } 0.16 \text{ pCt.}$$

Die Versuche zeigen also, dass die Methode in der Form anwendbar ist; die einzige Vorsicht, die nothwendig war, war die, das Erhitzen im Trockenschrank langsam vorzunehmen. Ein Uebergang von äpfelsaurem Salz in fumarsaures Salz findet erst über 200° statt. Bei den Versuchen über die Zersetzung der Salze war der Umstand lästig, dass die Alkalisalze stark hygroskopisch waren und die Wägung sehr rasch vorgenommen werden musste. Die Baryumsalze liessen sich jedoch leicht zur Gewichtsconstanz bringen.

Nachdem so die Zulässigkeit und Genauigkeit der gewählten Analysenmethode festgestellt war, konnten wir zu den speciellen Versuchen übergehen. Diese wurden bei den Temperaturen von 50° , 75° und 100° vorgenommen, auch wurden der Einfluss eines Zusatzes von Säure und die Producte der Zersetzung von Salzen untersucht. Ueber die experimentelle Anordnung verweisen wir auf unsere demnächstige Publication¹⁾; hier sei nur soviel mitgetheilt, dass die Zersetzung in ausgedämpften Jenenser Glasgefässen im Thermostaten vorgenommen wurde. Die Titration wurde mit Barytwasser vorgenommen, die Lösungen darauf auf dem Wasserbad mit Platinschalen eingedampft und zum Schluss im Trockenschrank, wie beschrieben, bis auf 150° erhitzt und dann gewogen. Wir geben einen Versuch ausführlich an, um daran die Art der Berechnung zu zeigen, die weiteren in Tabellen, die unten discutirt werden sollen. Es wurde stets soviel Flüssigkeit angewandt, dass die Differenz eine genügend grosse war, um die Resultate auf $\frac{1}{2}$ —1 pCt. sicher zu stellen.

Die ursprüngliche Normalität der zur Analyse verwandten 150 ccm Monobrombernsteinsäure betrug 0.05000, nach vollendeter Zersetzung 0.07500, wovon 0.05 organische Säure, 0.025 Bromwasserstoff ist.

¹⁾ Siehe auch Suckert, Dissertation Freiburg 1904.

Durch Wägung gefunden	1.5630 g
Berechnetes Brombaryum	0.5576 »
Organisches Salz	1.0054 g
Berechnetes fumarsaures Baryum	0.9436 »
Differenz	0.0618 g

Es gilt daher die Proportion:

$$0.0618 : 18 = x : 269.5.$$

Demnach gefunden: 0.9253 g äpfelsaures Baryum, 0.0801 g fumarsaures Baryum.

Oder in Procenten: Von dem Säuregemische waren 92.4 pCt. Aepfelsäure, 7.6 pCt. Fumarsäure.

Versuche bei 50°.

No.	C _{Brb}	K	F _{pCt.}	C _F
1	0.02498	0.00005	2	—
2	0.05001	0.0038	7.6	0.33
3	0.1000	0.0136	13.57	0.42
4	0.2406	0.0467	19.43	0.39
5	0.5002	0.1750	34.83	0.49

No.	C _{Brb}	C _F	F _{pCt.}	K	B 10 ²
Versuche bei 75°.					
1	0.0500	0.00477	9.57	0.42	1.02
2	0.100	0.02319	23.19	0.74	2.82
Versuche bei 100°.					
1	0.02500	0.00156	6.23	0.39	—
2	0.0500	0.00567	11.33	0.53	1.00
3	0.1000	0.03288	32.88	1.1	2.84
4	0.2406	0.1714	71.22	1.4	5.21
5	0.5000	0.4622	92.43	1.8	3.28

In vorstehenden Tabellen steht in der ersten Colonne die Ordnungszahl, in der zweiten die Normalität der angewandten Brombernsteinsäurelösung, in der dritten die Menge gebildeter Fumarsäure in Normalität, in der vierten in Procenten der Gesamtsäure, K und B bedeuten Zahlen, auf die bei der Besprechung der Versuche noch näher eingegangen werden soll. Ein Blick auf die Tabellen zeigt, dass die Menge gebildeter Fumarsäure mit der Concentration der angewandten Brombernsteinsäure stark ansteigt, und zweitens, dass die Menge Fumarsäure mit Steigen der Temperatur ebenfalls zunimmt. Die Menge Fumarsäure steht nun zu der Concentration der Ausgangslösung in keiner sehr einfachen Beziehung, offenbar ist sie ihr direct in irgend einer Weise proportional, da die Mengen mit einander steigen, andererseits lässt ein Blick erkennen, dass eine lineare Pro-

portionalität nicht vorhanden ist. Um die Verhältnisse zahlenmässig auszudrücken, wurde das Verhältniss $\frac{C_{\text{Fum}}}{C_{\text{Brb}}^n}$ gebildet, wo C_{Fum} die Concentration der Fumarsäure, C_{Brb} die der Brombernsteinsäure bedeutet. Es zeigte sich, dass der Quotient für einen Werth $n = \frac{1}{2}$ am besten constant blieb. Die Werthe K stellen demnach den Ausdruck $\frac{C_{\text{Fum}}}{C_{\text{Brb}}^{1/2}}$ dar. Bei 50° ist der Ausdruck in den Fehlergrenzen constant. Bei 100° ändert er sich mit der Concentration allerdings unregelmässig, für sehr kleine Concentrationen fallen die Werthe stark heraus, jedoch ist offenbar die Form, unter der sich die Beziehung von Fumarsäure zu Aepfelsäure darstellt, in dem angewandten Versuchsintervall dieselbe. Die Variation der Grösse der Constanten mit der Temperatur ist keine übermässig grosse, jedenfalls bleibt die Constante der Grössenordnung nach bestehen.

Was die Aenderung mit der Temperatur anlangt, so ist sie gleichfalls eine sehr beträchtliche.

Es fällt dabei auf, dass die Werthe, die bei 75° bestimmt sind, nahe mit dem arithmetischen Mittel aus den Werthen bei 50° und bei 100° zusammenfallen, d. h. die Zunahme der Fumarsäurebildung geht linear mit der Temperatur.

Bildet man also für jede einzelne Concentration den linearen Temperaturcoefficienten:

$$F_{t_1} = F_{t_{50}} (1 + BT),$$

wo F_{t_1} die Fumarsäuremenge bei einer bestimmten Temperatur, $F_{t_{50}}$ bei 50° bedeutet, B den Temperaturcoefficienten und T die Temperatur, so wird:

$$B = \frac{F_{t_1} - F_{t_{50}}}{F_{t_{50}} \cdot T}.$$

Dieser ist in der sechsten Colonne aufgeführt. Für gleiche Concentrationen stimmen die Werthe für 75° und 100° sehr gut überein. B zeigt einen Gang mit der Concentration; für grössere Werthe von C ist B als Mittel etwa $3.7 \cdot 10^{-2}$. Diese Zahlen zeigen nun, dass sowohl Tanatar wie Volhard in ihren Mittheilungen Recht hatten; Ersterer arbeitete bei niedriger Temperatur und in verdünnten Lösungen, Volhard dampfte die Lösungen ein, arbeitete also bei grossen Concentrationen und hohen Temperaturen.

Weiterhin interessirten uns die Producte der Zersetzung brombernsteinsaurer Salze sowie diejenigen, die mit Zusatz von Säuren erhalten wurden. Wir fanden dabei, dass Salze bei ihrer Zersetzung stets reine Aepfelsäure und keine Spur von Fumarsäure bildeten. Die Versuche wurden mit brombernsteinsauerm Natrium in Concentrationen

von 0.05—0.25-normal angestellt. Ein Versuch illustriert die dabei erhaltene Genauigkeit.

Die Normalität des brombernsteinsäuren Natrons betrug 0.05-normal. In Anwendung kamen 150 ccm Lösung.

Durch Wägung gefunden	1.0544 g
Berechnetes Bromnatrium	0.3863 »
Organisches Salz	0.6681 g
Berechnetes fumarsaures Natrium	0.6005 »
Differenz	0.0676 g
Demnach äpfelsaures Natrium	0.6685 »

Differenz 0.0004 g = 0.06 pCt.

Säurezusatz hingegen beeinflusst, wie folgende Tabellen zeigen, in der Weise, dass die Fumarsäurebildung vermehrt wird.

C_{Brb}	C_{HCl}	$F_{pCt.}$	Δ	$\frac{\Delta}{C_{HCl}}$
Versuche bei 75°.				
0.0500	0.0	9.57	—	—
0.0500	0.0100	10.38	0.81	81
0.0500	0.0500	13.5	3.93	78.6
0.0500	0.100	17.61	8.04	80.4
				80.0
Versuche bei 75°.				
0.100	0.00	23.19	—	—
0.100	0.010	23.68	0.49	49
0.100	0.050	25.75	2.56	51.2
0.100	0.100	28.22	5.03	50.3
				50.1
Versuche bei 100°.				
0.0500	0.000	11.33	—	—
0.0500	0.010	12.14	0.81	81
0.0500	0.050	15.2	3.97	79.4
0.0500	0.106	19.45	8.12	81.2
				80.5

Hier bedeutet C_{Brb} die Concentration der Brombernsteinsäure, C_{HCl} die der angewandten Salzsäure in Normalität, $F_{pCt.}$ die gefundene Fumarsäure in Procenten, Δ die Differenz zwischen pCt. Fumarsäure bei einer bestimmten HCl-Concentration und der Fumarsäure, die ohne Zusatz von Säure gefunden wurde. Man sieht am besten aus dem Constantbleiben des Ausdrucks $\frac{\Delta}{C_{HCl}}$, dass die Mehrbildung an Fumarsäure direct der zugesetzten Salzsäure proportional

wird; von der Temperatur scheint diese Mehrbildung, wie die Gleichheit von $\frac{d}{C \cdot HCl}$ bei C_{Brb} 0.05 für 75° und 100° zeigt, jedenfalls nicht in erheblichem Maasse abzuhängen. Dagegen ist die Mehrbildung von Fumarsäure von der Concentration der Brombernsteinsäure abhängig, und zwar ist sie dieser annähernd (nicht genau) umgekehrt proportional: $\frac{80}{50}$ statt $\frac{0.100}{0.050}$.

Ausser diesen Versuchen haben wir noch die Mengen Aepfelsäure und Fumarsäure bestimmt, die sich während des Reactionsverlaufes bilden; diese Zahlen bieten aber in diesem Zusammenhange kein Interesse und sollen an anderem Orte mitgetheilt werden.

Fassen wir unsere Resultate zusammen, so hat sich gezeigt: 1. bei Zersetzung der Monobrombernsteinsäure in wässriger Lösung entsteht: Aepfelsäure und Fumarsäure, und zwar ist die Fumarsäurebildung proportional der Concentration der Brombernsteinsäure hoch $\frac{2}{3}$; steigende Temperatur begünstigt ebenfalls die Fumarsäurebildung. Brombernsteinsäure Salze bilden nur Aepfelsäure, Zusatz von starken Säuren (HCl) vermehrt die Fumarsäurebildung unabhängig von der Temperatur; die Vermehrung der Fumarsäurebildung ist in concentrirten Brombernsteinsäurelösungen geringer als in verdünnten.

385. W. Meyerhoffer: Stereochemische Notizen.

(Die Pasteur'sche Spaltungsmethode mittels activer Verbindungen. — Die Löslichkeit eines Tartrats, verglichen mit der des Racemats.)

(Eingegangen am 15. Juni 1904.)

Ueber die Pasteur'sche Spaltungsmethode mit Hülfe activer Verbindungen haben die Arbeiten Ladenburg's und seiner Schüler¹⁾ werthvolle Aufklärungen erbracht. Die vorliegende Mittheilung bezweckt, die Anschauungen von Hrn. Ladenburg in einigen Punkten zu ergänzen und auf die Analogie, ja Identität dieser Erscheinungen mit solchen aus dem Gebiete der Doppelsalze hinzuweisen.

Salze mit 2 activen asymmetrischen Kohlenstoffatomen, wie das *d*-weinsaure *d*-Cinchonin und das *l*-weinsaure *d*-Cinchonin, wollen wir als biactive Salze bezeichnen. Solche biactive Salze sind bekanntlich in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallwassergehalt, Krystallform etc. gänzlich verschieden. Speciell für die Löslichkeit

¹⁾ Ladenburg und Doctor, diese Berichte 32, 50 [1899]; Ladenburg und Bobertag, diese Berichte 36, 1649 [1903].