

159. Th. Sabalitschka: Über die Umsetzung der sauren Salze zweibasischer Säuren in wäßriger Lösung. (V. Mitteilung.)

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Juni 1920.)

Thoms und Sabalitschka¹⁾ haben wiederholt hier Untersuchungen über den Zustand saurer Salze zweibasischer Säuren in wäßriger Lösung mitgeteilt. Neuerdings wiesen W. Dieckmann und Albin Hardt²⁾ darauf hin, daß ähnliche Versuche auch Dieckmann gemeinsam mit Jenner³⁾ und weiter Mc. Coy und Chandler⁴⁾ angestellt haben. Die Arbeiten der amerikanischen Forscher waren uns deshalb entgangen, da ihr Titel (den natürlich auch das Zentralblatt übernahm), nicht erkennen ließ, daß sie saure Salze betreffen. Auch in chemisch-physikalischen Werken, z. B. Theoretische Chemie von M. Nernst (7. Aufl. 1913), sind sie nicht erwähnt. Jenner berichtet in einem Anhang zu seiner Dissertation über diesbezügliche Versuche. Mc. Coy und Chandler haben ebenfalls die Methode des Ausäthers benutzt und zwar zur Ermittlung der Ionisation des zweiten H-Atoms zweibasischer Säuren. Ich schüttelte zum Studium des Zustandes saurer Salze in wäßriger Lösung einige saure Salze zweibasischer organischer Säuren in wäßriger Lösung mit Äther aus und erhielt dabei Resultate, welche mit den Beobachtungen Chandlers gut übereinstimmten. W. Dieckmann und Th. Jenner hatten bereits erkannt, daß das Verhalten saurer Salze in wäßriger Lösung abhängig ist von dem Verhältnis der 1. und 2. Dissoziationskonstante ($k_1 : k_2$) der Säure.

Durch die Versuche von Mc. Coy und Chandler, Dieckmann und Jenner, Thoms und Sabalitschka dürfte die Tatsache, daß saure Salze in wäßriger Lösung mehr oder weniger zu Neutralsalz und freier Säure sich umsetzen können, erwiesen sein. Diese Umsetzung ergibt sich ja auch aus der Ionentheorie⁵⁾. Es kann die Umsetzung der sauren Salze verglichen werden mit jener zwischen zwei Salzen verschiedener Basen und Säuren in wäßriger Lösung; hier findet ja auch ein Umtausch der Ionen derart statt, daß alle vier aus den beiden Basen und Säuren möglichen Salze entstehen, auch

¹⁾ B. 50, 1227 [1917]; 52, 567 und 1378 [1919].

²⁾ B. 52, 1184 [1919].

³⁾ Th. Jenner, Dissertat., München [1919]. Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. Prof. Dieckmann, München, für Zuweisung dieser Dissertation ergebenst danken.

⁴⁾ Am. Soc. 30, 688, 694 [1908].

⁵⁾ Sabalitschka, B. 52, 568 [1919].

wenn keiner der entsprechenden Stoffe als Niederschlag ausfällt. Die Lösung eines sauren Salzes läßt sich auch auffassen als eine Lösung zweier verschiedener Säuren und einer Base, deren Menge aber nicht genügt, die Säure zu neutralisieren. Es teilen sich in einem solchen Falle die beiden Säuren in die Base, und zwar verhalten sich die auf die beiden Säuren entfallenden Basenanteile wie die »Stärken«, d. h. die Dissoziationsgrade, der Säuren. Auch in der wäßrigen Lösung eines sauren Salzes einer zweibasischen Säure wird die Base auf die beiden Säuregruppen verteilt und zwar ebenfalls gemäß dem Verhältnis der Dissoziationsgrade der beiden Wasserstoff-Ionen. Es scheint aber die Verteilung der Base auf die beiden Säuregruppen nicht zur Bildung zweier verschiedener saurer Salze zu führen, vielmehr scheint in die zweite Säuregruppe erst dann das Metall-Ion einzutreten, wenn dies bei der ersten Säuregruppe bereits geschehen ist, und so resultieren aus dieser Umsetzung nicht zwei verschiedene saure Salze, sondern Normalsalz und freie Säure.

Einer Anregung von Hrn. Geheimrat Thoms folgend, schüttelte ich die sauren Kaliumsalze der Malonsäure, der Bernsteinsäure, der Maleinsäure und der Fumarsäure in wäßriger Lösung mit Äther aus. Aus der dabei in den Äther übergegangenen Säuremenge berechnete ich, unter Berücksichtigung des Verteilungsverhältnisses der Säure zwischen denselben Mengen Äther und Wasser bei ähnlicher Konzentration, die in der wäßrigen Lösung nach dem Ausäthern noch zurückgebliebene freie Säure, das in ihr enthaltene Normalsalz und saure Salz. Die Menge der in der wäßrigen Lösung verbliebenen freien Säure betrug bei der Malonsäure den 13. Teil, bei der Bernsteinsäure den 6. Teil, bei der Maleinsäure höchstens Spuren und bei der Fumarsäure den 5. Teil der als saures Salz in der Lösung enthaltenen Säure.

Die so erhaltenen Zahlen gestatten allerdings keine idealen Vergleiche: Einmal werden sie beeinflußt von den bei der Umsetzung entstandenen, sehr verschiedenen Mengen von Normalsalz, ferner wird die Berechnung aus dem Vergleich der in die beiden Ätherauszüge übergehenden Säuremenge auch dadurch mit Fehlern belastet, daß ja aus reiner wäßriger Lösung die in den Äther übertragende Säuremenge geringer ist, als aus Kaliumsalze der Säure enthaltender Lösung. Letztere drängen die Dissoziation der freien Säure zurück und begünstigen dadurch ihren Übertritt in den Äther. Dies würde aber nur bei den stärker dissoziierenden Säuren sich erheblicher bemerkbar machen. Pinnow¹⁾ hat ebenfalls auf die Möglichkeit einer Störung durch die aussalzende Wirkung von Primär- und Sekundär-

¹⁾ B. 52, 1664 [1919].

salz hingewiesen. Außerdem hat Pinnow¹⁾ aber auch gezeigt, daß Doppelmolekül-Bildung der Säuren die auf diese Extraktionsmethode aufgebauten Berechnungen ungünstig beeinflussen kann. Auch Dieckmann und Hardt²⁾ wiesen auf die in der Methode liegenden Fehlerquellen hin.

Dieckmann und Hardt erscheint die sich ergebende Unsicherheit nicht über groß. Und so zeigen auch die hier beschriebenen Versuche klar die Wirkung des Quotienten der beiden Dissoziationskonstanten auf den Grad der Umsetzung. Es sei hier nur an die Überlegungen Ostwalds³⁾ über den gegenseitigen Einfluß der beiden Carboxylgruppen zweibasischer Carbonsäuren aufeinander je nach der Entfernung erinnert. Noyes⁴⁾ folgerte weiter: »Die Dissoziationskonstante einer zweibasischen organischen Säure ist um so größer und die Dissoziationskonstante des Säure-Ions HS^1 ihres sauren Salzes um so kleiner, je näher die beiden Carboxyle einander sind«. Für die Affinitätskonstanten der verwendeten Säuren gibt Nernst⁵⁾ folgende hundertfachen Werte: Malonsäure 0.158, Bernsteinsäure 0.00665, Maleinsäure 1.17, Fumarsäure 0.093. Ostwald⁶⁾ wies schon auf die bemerkenswerte Tatsache hin, daß zwar die Affinitätskonstante der Maleinsäure viel größer ist als die der Fumarsäure, daß aber die Dissoziation des H-Atoms der zweiten Carboxylgruppe bei der Fumarsäure viel früher stattfindet als bei der Maleinsäure, welche bis über 80° nur als einbasierte Säure dissoziiert.

Die vergleichenden Versuche mit der Maleinsäure und Fumarsäure zeigen besonders deutlich die Abhängigkeit des Grades der Umsetzung vom Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten der Säure. Mc. Coy und Chandler⁷⁾ haben aus dem Grad der Umsetzung die zweite Dissoziationskonstante der zweibasischen Säure berechnet. Dieckmann und Hardt⁸⁾ haben mit gutem Erfolge diese Methode benutzt zur Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstante einiger organischer zweibasischer Säuren. Damit die von Mc. Coy und Chandler angegebene Berechnung bei allen sauren Salzen anwendbar ist, muß ein Einfluß der Base auf die Umsetzung ausgeschlossen

¹⁾ B. 52, 1663 [1919]; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 32, 258 [1916].

²⁾ B. 52, 1187 [1919].

³⁾ Ph. Ch. 9, 552 [1892]; Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 1. S. 802 [1911].

⁴⁾ Ph. Ch. 11, 500.

⁵⁾ Nernst, Theoretische Chemie, VII. Aufl. S. 542 [1913].

⁶⁾ Ph. Ch. 8, 553 [1892]; Nernst, Theoretische Chemie, VII. Aufl. S. 542 [1913]. ⁷⁾ l. c. ⁸⁾ l. c.

sein, d. h. es müßte die Umsetzung der Salze derselben Säure mit verschiedenen Basen dieselbe sein. Es scheint aber nach meinen früheren Beobachtungen bei den sauren Sulfaten des Kaliums und Natriums ein Unterschied zu bestehen. Andererseits fand Pinnow¹⁾, daß in wäßrigen Lösungen von saurem Natrium- und Kaliumsuccinat die Verhältnisse von freier Säure, Primär- und Sekundärsalz dieselben sind. Ob der Base ein Einfluß auf den Grad der Umsetzung zukommen kann oder nicht, hoffe ich durch weitere Versuche zu ermitteln.

Versuche.

Es wurden mit wasserhaltigem Äther einmal ausgeschüttelt die wäßrigen Lösungen der sauren Kaliumsalze der Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure und Fumarsäure. Den Verteilungskoeffizienten der freien Säure zwischen denselben Mengen von Äther und Wasser unter denselben Bedingungen ermittelte man experimentell. Aus diesem Verteilungsverhältnis und der in den Äther aus der Lösung der sauren Salze übergegangenen Säuremenge ließ sich die Verteilung der in der ausgeätherten Lösung noch enthaltenen Säuremenge auf saures Salz, Neutralsalz und freie Säure berechnen²⁾.

Verteilungsverhältnis Äther und Wasser = a. Angewandte wäßrige Lösung des sauren Salzes, angegeben der Gehalt der Gesamtsäure in Gramm und Volumen der Lösung = b. Zum Ausschütteln benutzter Äther in ccm = c. Gehalt des Äthers an freier Säure = d. Daraus berechnet Gehalt der ausgeätherten Lösung an freier Säure in Gramm = e. Gehalt der ausgeätherten Lösung an noch als Primärsalz gebundener Säure = f. Malonsäure = 1, Bernsteinsäure = 2, Maleinsäure = 3, Fumarsäure = 4.

	a	b	c	d	e	f
1.	1 : 9.42	26 g : 50 ccm	50	0.018	0.1696	2.225
2.	1 : 8.5 ³⁾	11.81 » : 150 »	150	0.185	1.57	8.3
3.	1 : 15.7	1.16 » : 100 »	100	höchst. Spuren	höchst. Spuren	1.16
4.	1 : 0.953	1.16 » : 100 »	100	0.13688	0.1304	0.6254

¹⁾ B. 52, 1667 [1919].

²⁾ Ausführlichere Angaben Th. Sabalitschka, Dissertat., Berlin [1918].

³⁾ Da die Volumina gleicher Teile von Wasser und nassem Äther nach dem Durchschütteln sich verhalten wie 11 : 9, so berechnet sich hieraus der Verteilungskoeffizient für gleiche Volumina zwischen Äther und Wasser wie 1 : 6.95. Nernst (Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 526 [1913]) und Ostwald (Lehrb. d. allgem. Chem. I., 2. Aufl., S. 810) geben für Lösungen von ungefähr derselben Konzentration den Koeffizienten gleich 1 : 5.4 an. Diese Zahl bezieht sich auf Lösungen von 15°. Pinnow (Fr. 54, 231 [1915]) hat experimentell festgestellt, daß bei Temperaturerhöhung der Koeffizient erheblich steigt, so daß der Unterschied der hier gefundenen Zahl von den l. c. angegebenen auf die Temperatur des Versuches von 22° zurückzuführen ist.

Somit betrug die Menge der freien Säure in der ausgeätherten wäßrigen Lösung bei Malonsäure etwas weniger als den 13. Teil, bei Bernsteinsäure ungefähr den 6. Teil und bei Fumarsäure den 5. Teil der als saures Salz vorhandenen Säure, während in der wäßrigen Lösung des sauren Maleinates freie Säure nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Lösung des sauren Kaliumsuccinates (2) schüttelte ich noch zweimal mit 150 ccm Äther aus. Dabei erhielt ich 0.1884 g und 0.1774 g Säure. Der größere Übergang der Säure bei der zweiten Ausschüttelung gegen die erste Ausschüttelung ist darauf zurückzuführen, daß das Volumen des Äthers bei der ersten Ausschüttelung sich immer um ungefähr den 10. Teil verringert, da das Wasser einen Teil des Äthers aufnimmt. Dies macht sich bei dem weiteren Ausäthern nicht mehr bemerkbar. Um den Einfluß des entstehenden normalen Succinates auf die Umsetzung des sauren Succinates besser beobachten zu können, zog ich eine Lösung von 46.88 g (= $\frac{3}{10}$ Mol.) saurem Kaliumsuccinat in 450 ccm Wasser längere Zeit im Extraktionsapparat für Flüssigkeiten nach Maassen (Firma P. Altmann) mit Äther aus. Während der ersten $3\frac{1}{2}$ Stdn. gingen dabei 3.1592 g, während weiterer 42 Stdn. 7.3232 g und während 100 Stdn. noch 4.58 g Bernsteinsäure in den Äther über. Von den 17.715 g nicht durch Alkali abgesättigter Bernsteinsäure in der ursprünglichen wäßrigen Lösung waren bei dem langen Ausziehen 15.0624 g in den Äther übergegangen und noch 2.629 g in der wäßrigen Lösung verblieben. Es erscheint somit möglich, durch länges Ausäthern beinahe den ganzen sauren Anteil der Säure aus wäßrigen Lösungen von saurem Kaliumsuccinat zu entfernen, doch geht gegen Ende einer solchen Extraktion die Bernsteinsäure nur mehr in sehr geringen Mengen in den Äther über. Dies ist wohl nicht nur auf die Abnahme der Konzentration der wäßrigen Lösungen ungesättigter Bernsteinsäure, sondern auch auf die Anwesenheit der großen Mengen von Normalsalz zurückzuführen, die der Umsetzung entgegenwirken dürften. Die Schnelligkeit der Extraktion der Hälfte der Säure aus der wäßrigen Lösung durch Äther ist natürlich besonders abhängig von dem Verteilungskoeffizienten der Säure zwischen den beiden Lösungsmitteln. Da dieser für Camphersäure z. B. sehr günstig ist, läßt sich ungefähr die Hälfte dieser Säure so auffallend rasch aus der wäßrigen Lösung ihrer sauren Salze mit Äther extrahieren¹⁾.

¹⁾ Siehe Thoms und Sabalitschka, B. 50, 1233 [1917].
