

Die nicht ausfällbaren Moleküle sind dagegen erheblich grösser, nämlich Toluol 105.6, Nitrobenzol 103.6, Jodbenzol 110, Brombenzol 105, Chlorbenzol 102, Fluorbenzol 93.8, *o*-Toluidin 107, *o*-Kresol 102, Anisol 109, Phenylhydrazin 97.6, α -Picolin 97.6, Chinolin 117.8, Naphthalin 111.

Wenn auch die hier gebrauchten Werthe nur relative Bedeutung haben, da die Molekularvolumina für die Siedepunkte wegen mangelnder Vollständigkeit der betreffenden Literaturangaben nicht alle berechnet werden konnten, so ist doch der Einfluss der Molekülgrössen auf das Zustandekommen oder Ausbleiben unserer Reaction unverkennbar. Die Verhinderung, die der Eintritt eines Substituenten in das Benzol, wobei doch zunächst nur eine Stelle dieses Moleküls verändert wird, bewirken kann, führt zu der auch sonst¹⁾ berechtigten Annahme, dass derartige Molekülbindungen nicht durch räumlich bestimmte gerichtete Einzelkräfte (Valenzen) vermittelt werden, sondern dass das anzulagernde Molekül als Ganzes anziehend und raumerfüllend zur Geltung kommt.

In wie weit das Nickelcyanürammoniak als zuverlässiges Reagens auf die räumlichen Grössen oder Gestalten cyclischer Verbindungen gelten darf, kann endgültig entschieden werden, wenn auch die Derivate von Pyrrol, Thiophen und Furfuran dieselben Ausnahmen wie die des Benzols zeigen.

58. H. Euler: Die Aldehyde als Säuren.

(Eingegangen am 20. Januar 1906.)

Vor kurzem wurde gezeigt, dass Formaldehyd eine schwache Säure ist, deren Dissociationsconstante $1 \cdot 10^{-14}$ bei 0° beträgt²⁾, und welche demgemäss mit Alkalien Salze bildet, die in 1-normaler Lösung etwa zur Hälfte hydrolysiert sind.

Da experimentell festgestellt wurde, dass bei der Vereinigung von Formaldehyd und Alkalien Hydroxylionen verschwinden und ein normal leitendes Salz entsteht, so ist diese Vereinigung eine Neutralisation nach der allgemein angenommenen Definition dieses Begriffs.

Es soll im Folgenden gezeigt werden, dass andere Aldehyde ebenfalls ausgesprochene Säuren sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach

¹⁾ cf. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Verlag Vieweg in Braunschweig 1905, S. 26 ff.

²⁾ Diese Berichte 38, 2551 [1905].

die Abspaltung von Wasserstoffionen und demgemäss die Salzbildung in der Aldehydgruppe eine allgemeine Eigenschaft der Aldehyde, wenn auch bei manchen Vertretern dieser Körperklasse eine Salzbildung mit unseren heutigen physikalisch-chemischen Hilfsmitteln noch nicht nachgewiesen werden kann. Die Feststellung diesbezüglicher Thatsachen scheint mir insofern von Interesse, als mit der Befähigung der Aldehyde zur Salzbildung die Reactionsfähigkeit dieser Körper vermuthlich in engem Zusammenhang steht.

Acetaldehyd. Ein Kahlbaum'sches Präparat wurde durch Destillation mit aufsteigendem, auf 25° gehaltenem Kühler gereinigt. Die Lösungen wurden durch Abwägen des Aldehyds hergestellt und nach der von Bourcart angegebenen Methode analysirt¹⁾. Zuerst wurde die Salzbildung mit Natronlauge durch Gefrierpunktsbestimmungen nach der Methode gemessen, welche in einer früheren Mittheilung genauer beschrieben ist²⁾.

Besonders sei bemerkt, dass die auf 0° vorgekühlten Lösungen des Aldehyds und der Natronlauge im Kältebade gemischt wurden. Die Abkühlung bis auf die zu erwartende Gefrieretemperatur geschah sehr rasch, die weitere Unterkühlung und die Aufhebung derselben wurde unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt. Nach der eigentlichen Messung wurde bei wiederholtem Aufthauen der Lösung und Wiedergefrieren eine allmähliche Verminderung der Molekülzahl beobachtet.

Mischung gleicher Raumtheile	Gefrierpunktserniedrigung
1.04-n. Acetaldehyd + Wasser . . .	$\Delta_1 = 0.97$
1.00-n. NaOH + Wasser	$\Delta_2 = 1.71$
	$\Delta_1 + \Delta_2 = 2.68$
1.04-n. Acetaldehyd + 1.00-n. NaOH	$\Delta_3 = 2.13$
	$\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3 = 0.55$
0.72-n. Acetaldehyd + Wasser . . .	$\Delta_1 = 0.66$
0.66-n. NaOH + Wasser	$\Delta_2 = 1.16$
	$\Delta_1 + \Delta_2 = 1.82$
0.72-n. Acetaldehyd + 0.66-n. NaOH	$\Delta_3 = 1.465$
	$\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3 = 0.355$

1) Die auf etwa 1 pCt. verdünnte Lösung wird mit 1-procentiger Chromsäurelösung und 10-volumprocentiger Schwefelsäure erhitzt. Nach dem Erkalten wird 10-procentige Jodkaliumlösung zugesetzt und das frei werdende Jod mit Thiosulfat titrirt.

2) Zur Messung von Hydrolysegraden bzw. Dissociationsconstanten hat H. Goldschmidt diese Methode zuerst benutzt. Diese Berichte 28, 2013 [1895].

Berechnet man aus diesen Daten in der gleichen Weise, wie dies früher beim Formaldehyd geschehen ist, die Stärke des Acetaldehyds als Säure, so findet man für 0° die Dissociationsconstante

$$K = 0.8 \cdot 10^{-14}.$$

Bei diesen Versuchen sind zweierlei Störungen denkbar: Erstens der Zerfall des Aldehyds in Alkohol und Essigsäure bzw. Acetat. Dass keine nennenswerthe Mengen Acetat bei meinen Versuchen aufgetreten sind, habe ich durch sorgfältige Titrations festgestellt, welche zeigten, dass während der Gefrierpunktsbestimmungen kein Theil der Natronlauge neutralisirt worden war. Zweitens war zu untersuchen, ob nicht die kryoskopisch festgestellte Abnahme der Molekülzahl durch die Polymerisation des Aldehyds verursacht worden sei. Zu diesem Zweck wurden Leitfähigkeitsmessungen angestellt. Während durch die Polymerisation des Aldehyds die Leitfähigkeit der Natronlauge nicht verändert würde, muss bei vollständiger oder theilweiser Neutralisation die Leitfähigkeit der Lösung in berechenbarem Grad abnehmen. So müsste bei vollständiger Neutralisation der Natronlauge durch den Aldehyd die Leitfähigkeit bei 0° im Verhältniss 150:50 zurückgehen. Gefunden wurden folgende spezifische Leitfähigkeiten κ :

Mischung gleicher Raumtheile	κ	Temperatur
{ 0.50-n. NaOH + H ₂ O	0.0308	1 ^o
} 0.50-n. NaOH + 0.50-n. Acetaldehyd	0.0174	
1.00-n. NaOH + H ₂ O	0.0610	3 ^o
1.00-n. NaOH + 1.00-n. Acetaldehyd	0.0406	

Wie hieraus Hydrolysegrad und Dissociationsconstante zu ermitteln sind, hat in diesen Berichten Walden gelegentlich seiner Messungen am Dimethylpyron¹⁾ gezeigt; ich verweise auf diese Abhandlung. Wird die Rechnung in der dort angegebenen Weise geführt, so erhält man für K den Werth $0.5 \cdot 10^{-14}$ (1°).

Als Mittelwerth der Dissociationsconstanten des Acetaldehyds als Säure ergibt sich also $K = 0.7 \cdot 10^{-14}$ (0°).

Mit Ammoniak bildet der Acetaldehyd kein Salz, sondern Complexe, welche nicht elektrolytisch dissociirt sind. Demgemäss wird die Leitfähigkeit einer Ammoniaklösung durch zugesetzten Acetaldehyd nicht vergrössert, sondern stark vermindert.

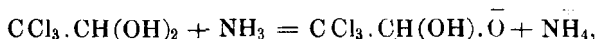
E. Beckmann hat bereits nachgewiesen, dass Aldehydammoniak in Wasser die Molekulargrösse $(C_2H_6ON)_3$ besitzt. Man findet die entsprechenden Gefrierpunktniedrigungen in Mischungen von Ammo-

¹⁾ Diese Berichte 34, 4196 [1901].

niak- und Acetaldehyd-Lösungen. Uebrigens scheinen sich noch andere Ammoniakaldehydcomplexe zu bilden, wenn die relativen Mengen der beiden Componenten in der Lösung variiert werden.

Chloralhydrat. Diese Substanz wurde besonders in Rücksicht auf die Arbeiten von Reicher, H. Böttger und A. Kötzt¹⁾, J. E. Enklaar²⁾ und A. Werner³⁾ untersucht, welche bei der Einwirkung von Alkali auf Chloralhydrat eine Salzbildung vermutheten.

Die Lösungen wurden durch Abwägen eines zwei Mal umkrystallisirten Kahlbaum'schen Präparates hergestellt. Bei den Versuchen mit alkalischen Lösungen dieses Körpers war noch mehr als beim Formaldehyd und Acetaldehyd schnelles Arbeiten geboten. Kryoskopische Versuche wie bei den letztgenannten Substanzen sind beim Chloralhydrat zur Messung der Dissociationsconstanten nicht geeignet. Denn wie sich auch aus nachstehenden Ergebnissen berechnen lässt, beträgt der Hydrolysegrad des Trichloraldehydnatriumsalzes in etwa 0.5-n. Lösung nur wenige Procente, und bei der Neutralisation mit Ammoniak ändert sich, gemäss der Reaction:



die Molekülzahl der Lösung nicht (erheblich). Hingegen lässt sich die Aenderung der Leitfähigkeit, welche Ammoniaklösungen durch Zusatz von Chloralhydrat erfahren, für unser Ziel gut verwerthen. Ich lasse die darauf bezüglichen Versuchsdaten folgen:

Mischung gleicher Raumtheile	α	Temperatur
0.25-n. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.000254	4°
0.25-n. $\text{NH}_3 + 0.25$ -n. Chloralhydrat	0.00216	
0.53-n. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.000529	18°
0.53-n. $\text{NH}_3 + 0.25$ -n. Chloralhydrat	0.00371	

Die Leitfähigkeit der reinen Chloralhydratlösung kann bei der Berechnung dieser Zahlen vernachlässigt werden. Man erhält dann für die Dissociationsconstante K des Chloralhydrats den Werth 1.10^{-11} für 18°.

Derartige Berechnungen leiden daran, dass wir über die elektrolitische Dissociation des theilweise hydrolytisch gespaltenen Salzes nichts Genaueres wissen. Ich habe es deswegen für wünschenswerth erachtet, das Ammoniumchloralhydratsalz mit den Ammoniumsalzen anderer sehr schwacher Säuren zu vergleichen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 65, 481.

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 23, 419 und 24, 419.

³⁾ Journ. chem. Soc. 86, 1376.

Mischung gleicher Raumtheile	α	Temperatur
0.52-n. NH_3 + 0.25-n. Borsäure	0.00717	18°
0.52-n. NH_3 + 0.25 n. Phenol	0.00482	
0.52-n. NH_3 + 0.25-n. Chloralhydrat	0.00371	4°
0.25-n. NH_3 + 0.25-n. Phenol	0.00285	
0.25-n. NH_3 + 0.25-n. Chloralhydrat	0.00216	

Aus der Regel, dass sich die Hydrolysegrade angenähert proportional mit den reciproken Werthen der Quadratwurzeln der Dissociationsconstanten der entsprechenden Säuren verhalten, ergibt sich in guter Uebereinstimmung mit obigem Werth die Dissociationsconstante des Chloralhydrates als Säure¹⁾ zu $0.8 \cdot 10^{-11}$ (18°).

Die Leitfähigkeit reiner Chloralhydratlösungen übertrifft diejenige des reinen Wassers nur unbedeutend. Wie aus den sehr exacten Messungen von Walker und Czomak²⁾ hervorgeht, lassen sich, selbst wenn sehr reines Wasser zur Verfügung steht, diese Messungen zur Berechnung einer Dissociationsconstante kaum verwenden.

Die Salze, welche Aceton sowohl mit Alkalien, als mit Chlorwasserstoffsäure bildet, sind in verdünnter, wässriger Lösung zu stark hydrolysiert, um mit Methoden wie die obigen studirt werden zu können. Indessen ist die Salzbildung, auf die ich bald zurückkommen werde, sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung deutlich.

Furfurol habe ich bis jetzt nur in alkalischer Lösung untersucht. Es erscheint auffallend, dass dieser Aldehyd nur in sehr geringem Grade zur Salzbildung befähigt ist und somit als Säure eine Dissociationsconstante besitzt, welche jedenfalls 100 Mal kleiner ist als diejenige des Acetaldehyds.

Zu den Aldehyden, welche ausgeprägte Säureeigenschaften zeigen, gehören die daraufhin untersuchten Hexosen *d*-Glucose und *d*-Fructose. Cohen³⁾ und Madsen⁴⁾ haben mit der Methode der Esterverseifung die Stärke der beiden Zucker gemessen; Madsen giebt für die Dissociationsconstante der *d*-Glucose bei 18° den Werth $K = 3.6 \cdot 10^{-13}$, für *d*-Fructose $K = 6.6 \cdot 10^{-13}$ an. Aus Cohen's Resultaten konnte G. Osaka⁵⁾ die durch Glucose verursachte Aenderung der Leitfähigkeit von Natron- und Ammoniak-Lösungen berechnen, welche Trey experimentell gefunden hatte. Auch kryoskopische Messungen, in der

¹⁾ Von der Verwerthung dieser Constanten zur Berechnung der Chloroformbildung aus Chloralhydrat wurde in Anbetracht angekündigter Arbeiten der Hrn. Böttger und Enklaar abgesehen.

²⁾ Journ. chem. Soc. 77, 5. ³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 35, 673.

⁴⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 36, 290.

⁵⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 35, 661.

oben beschriebenen Art an Mischungen von Natroulauge und Glucose angestellt, stehen in quantitativer Uebereinstimmung mit den Madsen'schen Zahlen. So fand ich folgende Gefrierpunktserniedrigungen Δ :

$$10 \text{ ccm } 1\text{-}n. \text{ Glucose} + 10 \text{ ccm } \text{H}_2\text{O} \quad . \quad . \quad . \quad \Delta_1 = 1.145$$

$$10 \text{ ccm } 1\text{-}n. \text{ NaOH} + 10 \text{ ccm } \text{H}_2\text{O} \quad . \quad . \quad . \quad \Delta_2 = 1.71$$

$$\Delta_1 + \Delta_2 = 2.855$$

$$10 \text{ ccm } 1\text{-}n. \text{ Glucose} + 10 \text{ ccm } 1\text{-}n. \text{ NaOH} \quad . \quad \Delta_3 = 1.815.$$

Entsprechend den gefundenen Dissociationsconstanten leiten wässrige Glucoselösungen nicht merklich besser als reines Wasser (der Dissociationsgrad einer 1-n. Glucoselösung (18°) ist $6 \cdot 10^{-7}$, die Ionenconcentration in reinem Wasser ist $0.8 \cdot 10^{-7}$). Auch reagiren Glucoselösungen neutral auf die gebräuchlichen Indicatoren, da mit diesen nur Wasserstoff- bzw. Hydroxyl-Ionenconcentrationen von mindestens der Grössenordnung 10^{-5} wahrgenommen werden können. Somit stehen alle sorgfältig ausgeführten physikalisch-chemischen Messungen in bester Uebereinstimmung; ich betone dies wegen der Zweifel, welche E. v. Lippmann in seinem klassischen Werk: »Die Chemie der Zuckerarten« bezüglich der Deutung der Verseifungsversuche geäussert hat¹⁾. Denn dass Loomis bei seinen kryoskopischen Versuchen an reinen Glucoselösungen keinen Anhaltspunkt für elektrolitische Dissociation finden konnte, ist ja leicht zu berechnen. Gemäss der Dissociationsconstante $K = 3.6 \cdot 10^{-13}$ muss nämlich die Gefrierpunktserniedrigung (der osmotische Druck) z. B. einer 1-n. Glucoselösung im Verhältniss rund 1 : 1.0000001 wachsen. Dass bei der Vereinigung von Natriumhydroxyd und Glucose bei experimentell nachgewiesener Abnahme der Hydroxylionen-Concentration eine Neutralisation vorliegt, scheint mir, wie eingangs erwähnt, aus der Definition der Neutralisation hervorzugehen, falls man überhaupt auf dem Boden der Dissociationstheorie steht.

Da in Glucose- bzw. Fructose-Lösungen, welchen äquivalente Mengen Natriumhydroxyd zugesetzt sind, der weitaus grösste Theil der Hexosen als Ionen vorhanden ist, kommt bei Polarisationsmessungen in alkalischen Hexoselösungen die Drehung des Glucosatz- bzw. Fructosatz-Ions in erster Linie in Betracht. Besonders scheint mir beim Studium der chemischen Einwirkung von Natronlauge auf Hexosen (Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein²⁾; E. Rim-bach³⁾) das Auftreten der entsprechenden Natriumsalze als Zwischenproducte beachtet werden zu müssen. Ich hoffe, darüber in Zusammen-

¹⁾ Dritte Auflage, Seite 268.

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 14—18.

³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 51, 473.

hang mit meinen Untersuchungen über Zuckerbildung¹⁾ bald näheres mittheilen zu können. Hier seien nur folgende, mit einem 2 dm-Rohr und Natriumlicht bei 0° angestellte Messungen mitgetheilt:

Lösung	Drehung
Gleiche Raumtheile von:	
1-n. Glucose + H ₂ O	10.4 ⁰
1-n. Glucose + 1-n. NaOH	8.1 ⁰
1-n. Glucose + 2-n. NaOH	7.8 ⁰
1-n. Glucose + 2-n. KOH	7.8 ⁰
0.5 n. Glucose + H ₂ O	5.2 ⁰
0.5-n. Glucose + 0.5-n. NaOH	4.2 ⁰
0.5 n. Glucose + 2-n. NaOH	4.2 ⁰
1-n. Glucose + 0.5 n. NaOH	9.9 ⁰

Zu diesen Versuchen wurden Glucoselösungen verwendet, welche bereits ihre normale Rotation angenommen hatten; die Biration kommt also hier nicht in Betracht. Sowohl Alkali- als Zucker-Lösung wurden vor der Mischung auf 0° vorgekühlt und sofort nach der Mischung im Rohr mit Kühlmantel beobachtet; chemische Umlagerung oder Zersetzung war in dieser Zeit ausgeschlossen.

Wie ersichtlich, ist der Unterschied in der Drehung der Glucoseanionen und der nicht dissociirten Glucosemoleküle gering. Noch kleiner ist dieser Unterschied bei der Fructose. Eine Berechnung des Hydrolysegrades der Hexosen aus obigen polarimetrischen Messungen liefert deshalb zu ungenaue Resultate.

Zur Zusammenfassung seien folgende Dissociationsconstanten der Aldehyde für 0° angegeben:

Chloralhydrat	K = 4.10 ⁻¹²
<i>d</i> -Fructose	3.6.10 ⁻¹³
<i>d</i> -Glucose	1.8.10 ⁻¹³
Formaldehyd	1.4.10 ⁻¹⁴
Acetaldehyd	0.7.10 ⁻¹⁴
Furfurol	< 1.10 ⁻¹⁶

Stockholms Högskola.

¹⁾ Siehe diese Berichte 38, Heft 17 [1905].