

113. J. Saslowsky:

Die Volumänderung bei der Bildung von Basen und Säuren.

(Eingegangen am 19. Januar 1926.)

In den zahlreichen Arbeiten, welche der Untersuchung der bei der Entstehung einer festen, komplizierten Verbindung aus den sie bildenden elementaren Körpern stattfindenden Kontraktionsgröße gewidmet sind, ist bisher die hier zwischen der Volumänderung und dem basischen oder sauren Charakter der komplizierten Verbindung zu beobachtende Abhängigkeit fast gar nicht in Betracht gezogen worden. Aus diesem Grunde schien es mir angebracht zu sein, dieses Problem mit Hilfe der Versuchsdaten der neuesten Zeit von neuem zu studieren.

Die Volumänderung ist von mir durch die Größe

$$C = \frac{M V}{\sum A V}$$

ausgedrückt worden. Hier bedeutet $M V$ das Molekularvolumen der Verbindung und $\sum A V$ die Summe der Atomvolumina der festen, einfachen Stoffe im freien Zustande. Die Größe C sei als Kontraktionskonstante bezeichnet.

Es ist zweifellos, daß die hierfür nötigen Atomvolumina bei korrespondierenden Temperaturen, am besten beim absoluten Nullpunkte, miteinander verglichen werden müssen; dazu sind aber gegenwärtig die Versuchsdaten noch bei weitem nicht vollständig genug. Deswegen entsprechen die von uns benutzten Atomvolumina für eine erdrückende Menge einfacher Stoffe der gewöhnlichen Temperatur, und der durch diese Unvollkommenheit entstehende Fehler ist infolge der relativen Geringfügigkeit des Ausdehnungskoeffizienten der festen Körper gewiß recht klein¹⁾. Nur für Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und die Haloide sind die Atomvolumina, ausgehend von der berechneten Dichte dieser Stoffe beim absoluten Nullpunkt, ermittelt worden. Diese letztere Dichte ist aus der von mir gefundenen Abhängigkeit zwischen der Dichte einer beliebigen Flüssigkeit und ihrer Temperatur berechnet²⁾.

Wenn wir unter dieser Voraussetzung die Volumänderung bei den zweifellos basischen Oxyden studieren, beobachten wir stets eine sehr bedeutende Kontraktion.

Die basischen Oxyde.

Li ₂ O	S. G. 2.10	C = 0.39	CaO	S. G. 3.42	C = 0.45
Na ₂ O	„ 2.27	C = 0.47	Rb ₂ O	„ 3.72	C = 0.41
MgO	„ 3.54	C = 0.47	SrO	„ 5.14	C = 0.45
Al ₂ O ₃	„ 4.00	C = 0.50	Cs ₂ O	„ 4.36	C = 0.42
K ₂ O	„ 2.32	C = 0.40	BaO	„ 6.10	C = 0.48

Bedeutend schwächeren Kontraktionen begegnet man in der Gruppe der sauren Oxyde, obwohl die hierher gehörenden Metalloide nicht selten chemisch sehr aktiv sind. Deshalb ist es klar, daß der von R. Lorenz und W. Herz³⁾

¹⁾ Über die von mir angegebene Größe der Atomvolumina vergl. Z. a. Ch. 146, 315—323 [1925].

²⁾ Ph. Ch. 109, 111—135 [1924], 113, 111—130 [1924].

³⁾ Z. a. Ch. 117, 267 [1921].

aus dem Vergleich von einigen analogen Haloidverbindungen gezogene Schluß, daß die Verkleinerung der Atomvolumina zum Atomvolumen der Verbindung um so größer ist, je aktiver die reagierenden Elemente sind, nicht für alle Fälle zutreffend sein kann.

Die sauren Oxyde.

B ₂ O ₃	S. G. 1.79	C = 0.90	V ₂ O ₅	S. G. 3.49	C = 0.75
CO ₂	1.63	C = 1.04	CrO ₃	2.74	C = 0.95
N ₂ O ₃	1.46 (fl.)	C = 0.93	As ₂ O ₅	4.09	C = 0.73
N ₂ O ₄	1.50 (fl.)	C = 0.93	SeO ₂	3.95	C = 0.76
SiO ₂	2.65	C = 0.70	TeO ₃	5.09	C = 0.68
P ₂ O ₅	2.39	C = 0.77	J ₂ O ₅	4.80	C = 0.70
P ₂ O ₃	2.13	C = 0.90	JO ₂	4.2	C = 0.85
SO ₃	1.97	C = 0.88			

Einen ebenso scharf ausgeprägten Unterschied bemerken wir auch bei den Oxyd-Hydraten, d. h. bei echten Basen und Säuren. Die Kontraktion der Basen ist, relativ genommen, bedeutend stärker als die Kontraktion der Säuren.

Die basischen Hydrate.

NaOH	S. G. 2.13	C = 0.43	KOH	S. G. 2.04	C = 0.42
NaOH, H ₂ O	1.83	C = 0.42	KOH, H ₂ O	1.99	C = 0.39
Mg(OH) ₂	2.36	C = 0.45	Ca(OH) ₂	2.08	C = 0.53
Al(OH) ₃	2.42	C = 0.45	Sr(OH) ₂	3.62	C = 0.45
Ba(OH) ₂	4.49	C = 0.48	CsOH	4.02	C = 0.41
RbOH	3.20	C = 0.42			

Die sauren Hydrate.

HNO ₃	S. G. 1.56	C = 0.76	HClO ₄	S. G. 1.77 (fl.)	C = 0.84
H ₂ Si ₃ O ₇	2.04	C = 0.76	HClO ₄ , H ₂ O	1.81 (fl.)	C = 0.67
H ₂ SiO ₃	1.83	C = 0.68	H ₂ SeO ₃	3.00	C = 0.64
H ₄ SiO ₄	1.58	C = 0.65	H ₂ SeO ₄	2.95	C = 0.63
H ₃ PO ₄	1.88	C = 0.61	H ₂ SeO ₄ , H ₂ O	2.63	C = 0.57
H ₃ PO ₃	1.65	C = 0.66	H ₂ TeO ₄	3.44	C = 0.69
H ₂ SO ₄	1.85 (fl.)	C = 0.69	HJO ₃	4.63	C = 0.58
H ₂ SO ₄ , H ₂ O	1.95	C = 0.55			

Die in der Wirklichkeit vorkommenden Fälle sind kompliziert, und die beobachtete Kontraktion wird durch sehr viele Ursachen bedingt, welche häufig diametral entgegengesetzt wirken⁴⁾. Deswegen finden wir nur selten die Annäherung an den idealen Fall, nämlich wenn der relative Unterschied in der Kontraktion der Verbindungen ausnahmsweise durch die Verschiedenheit zwischen den basischen und sauren Eigenschaften beeinflusst wird. Unserer Meinung nach sollte in solchen idealen Fällen Folgendes beobachtet werden: Stärkere basische Eigenschaften charakterisieren sich auch durch stärkere Kontraktion; dagegen: Je stärker die saure Natur ausgeprägt erscheint, desto schwächer ist die Kontraktion.

So beobachten wir z. B. in der folgenden Reihe analog gebauter organischer Säuren einen zweifellosen Parallelismus zwischen der Konstante der elektrolytischen Dissoziation (K) und der Kontraktionskonstante (C):

⁴⁾ vergl. J. Saslawsky, Z. Kr. 59, 170.

Glykokoll, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$	S. G. 1.16	C = 0.68	K = 1.2×10^{-10}
Essigsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$	„ 1.07	C = 0.78	K = 1.75×10^{-6}
Monochlor-essigsäure, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH}$.	„ 1.39 (fl.)	C = 0.86	K = 1.55×10^{-3}
Dichlor-essigsäure, $\text{CHCl}_2\cdot\text{COOH}$	„ 1.55 (fl.)	C = 0.98	K = 5.1×10^{-2}
Trichlor-essigsäure, $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$	„ 1.62	C = 1.12	K = 2×10^{-1}

Da die Kontraktion des Salzes funktionell von der Kontraktion der es bildenden Base und Säure abhängig ist, so ist es selbstverständlich, daß wir auch in der Kontraktionsreihe der verschiedenen Salze einer und derselben Säure eine um so intensivere Volumverkleinerung erwarten müssen, je positiver das Metall ist. Die untenstehende Reihe der Chloride zeigt, daß unsere theoretische Voraussetzung der Wirklichkeit oft recht nahe kommt; die Kontraktion der Salze vermindert sich parallel mit dem Nachlassen des metallischen Charakters vom Cäsium bis zum Beryllium:

CsCl	S. G. 3.99	C = 0.48	BaCl ₂	S. G. 3.86	C = 0.76
RbCl	„ 2.76	C = 0.60	SrCl ₂	„ 3.05	C = 0.79
KCl	„ 1.99	C = 0.61	CaCl ₂	„ 2.22	C = 0.86
NaCl	„ 2.17	C = 0.67	MgCl ₂	„ 2.32	C = 0.88
LiCl	„ 2.07	C = 0.70	BeCl ₂	„ 1.90	C = 1.12

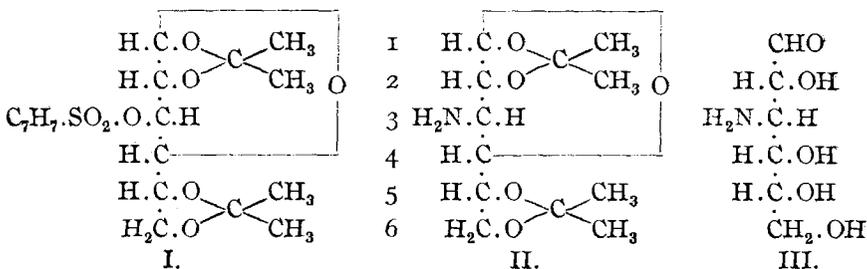
Iwanowo-Wosnessensk, Abteilung für allgemeine Chemie des Polytechnischen Instituts, 10. Januar 1926.

114. Karl Freudenberg, Otto Burkhardt und Emil Braun¹⁾: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, VIII.²⁾: Eine neue Amino-glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Februar 1926.)

Auf dem gleichen Wege, der unlängst zum Galaktosyl-6-amin führte³⁾, läßt sich, wenn auch viel weniger leicht, das 3-Hydroxyl der Glucose durch die Aminogruppe ersetzen:



Diaceton-3-toluolsulfo-glucose (I) liefert mit alkohol. Ammoniak bei 170° das Diaceton-glucosyl-3-amin (II), das unter Einwirkung verdünnter Säure den freien Amino-zucker, das Glucosyl-3-amin (III),

¹⁾ Aus den Dissertationen O. Burkhardt, Freiburg 1925, und E. Braun, Karlsruhe 1926/27. Der Anteil der beiden Bearbeiter ist im Versuchsteil kenntlich gemacht.

²⁾ VII. Mitteilung: B. 59, 100 [1926].

³⁾ K. Freudenberg und A. Doser, B. 58, 295 [1925]; vergl. K. Freudenberg und K. Smeykal, B. 59, 100 [1926].