

129. F. Urech: Untersuchungen über den Vorgang der Reduktion alkalischer Kupferlösung durch Dextrose.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Da die allmähliche Einwirkung von Ammoniak und alkalischen Erden auf reducirende Zuckerarten als Thatsache bekannt¹⁾ ist, und ich diejenige von Natronhydrat nach Ausscheidung alles Kupfers in Mischungen von Fehling'scher Lösung mit überreactionsäquivalenter Menge Invertzucker noch zeitlich gemessen habe, so kann angenommen werden, dass auch in reduktionsäquivalenter Mischung zwei Basen auf die reducirende Zuckerart zur Einwirkung kommen; die eine, Natronhydrat, bleibt in grossem Ueberschuss, während Kupferoxydhydrat im Verlaufe der Reaktion verschwindet. Statt einlässlicher Discussion über gleichzeitige oder successive Einwirkung beider Basen stelle ich hier der Kürze wegen nur die Fragen voran, deren Beantwortung ich durch folgende Untersuchungen anstrebe: Findet bei dem sehr verschiedenen Verhalten beider Basen eine Vertheilung des Zuckers auf sie statt in für Cuprid reduktionsäquivalenter Mischung, oder wird er nur von Kupferoxydhydrat zersetzt, oder tritt eine combinirte Einwirkung beider Basen ein? Eine gesonderte Einwirkung des Alkalis ist schon früher aus den Variationen im Reduktionswerthe je nach Temperatur und Concentration vorausgesetzt worden²⁾ und ich beobachtete, dass Mischungen, die nach dem vorgeschriebenen titrimetrischen Verfahren (allmählicher Zusatz von etwa 1 procentiger Zuckerlösung zu siedender Fehling'scher Lösung) reduktionsäquivalent sind, es bei gewöhnlicher Temperatur, wo also wegen der viel längeren Reaktionsdauer ein enorm längeres Vermischtsein der Ingredienzien statt hat, nicht mehr genau sind, es waren die Mischungen mit Invertzucker nach monatelangem Stehen immer noch bläulich gefärbt und eine weitere Ausscheidung von Kupferoxydul fand auch beim Erhitzen zum Sieden nicht mehr statt, es konnte also die unvollständige Reduktion nicht etwa den Grenzzustand eines für niedere Temperatur nur partiellen Umsatzes vorstellen. Auch beim Zusammenmischen beider Ingredienzlösungen auf einmal, sei es in schon erhitztem Zustande oder von gewöhnlicher Temperatur und darauffolgendem Erhitzen zum Sieden, zeigte sich eine Variation im Reduktionswerthe; dieselbe kann in beiden letzteren Fällen nur am Kupferüberschuss bestimmt werden, weil Zucker durch Alkalilösung bei Siedetemperatur sehr rasch in gegen Cuprid reduktionsunfähige

¹⁾ Scheibler, diese Berichte XVI, 2434; Kiliani, diese Berichte XVI, 2625.

²⁾ Tollens, diese Berichte XI, 2080.

Verbindungen übergeführt wird. Diese Abweichungen vom titrimetrischen Reduktionswerthe werden ihren Grund haben entweder in qualitativer Aenderung der chemischen Umsetzungsgleichungen, oder in einem mit der Temperatur sich ändernden Geschwindigkeitsverlaufe einer die Hauptreaktion (1) begleitenden Nebenreaktion (2), nämlich der Einwirkung von Alkali auf Zucker, ersteres wird für weit auseinander liegende Temperaturzustände stattfinden, während für Temperaturabstände, oder für abgeänderte Mischungsweisen, für welche die chemischen Reaktionsgleichungen dieselben bleiben, doch noch Variationen in der Differenz der Geschwindigkeitsconstanten von (1) und (2) statthabe. Die Geschwindigkeit nimmt für beide Reaktionsgruppen wie allgemein mit steigender Temperatur zu, aber möglicherweise nicht nur unter Veränderung des Parameters der Zeitfunktion, sondern so, dass bei höherer Temperatur die Differenz zwischen verbrauchtem Zucker durch Alkali allein und durch alkalische Kupferoxydhydratlösung eine andere ist als bei niedriger. Ich versuchte zunächst aus den zeitlichen Bestimmungen des Reaktionsverlaufes bei gewöhnlicher Temperatur Beweismaterial für jene Anschauungen oder sonst welche Andeutungen zu gewinnen, denn obschon es ohne Zweifel einfachere chemische Reaktionen giebt, die für eine gründliche Erforschung ihrer chemischen Mechanik zugänglicher sind, so ergaben mir mit den Versuchszahlen für Dextrose unternommene Calculationen Annäherungen an die für Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitsconstanten auf Grundlage der Gesetze der Massenwirkung von Berthelot und Hood entwickelten und von Warder, Vant Hoff, Ostwald und Anderen durch experimentelle Bestimmungen als schon für viele Fälle zutreffend und wenigstens für den Anfang der mechanischen Erkenntniss chemischer Reaktionen als sehr brauchbar erwiesenen Gleichungen, sodass mir das Gesetzmässige, das die Geschwindigkeit dieser Reaktionen beherrscht, das wäre die Natur des von den Affinitätsgrössen bedingten Reaktionsverlaufes nicht ganz verdeckt, sondern dessen Formulirung ausführbar erschien. Für Mischungen von reduktionsäquivalentem alkalischem Seignettesalz-Cupridsulfat-Complex und Zucker könnte die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{du}{dt} = a_1 u v, \text{ woraus } a_1 = \frac{u_0 - u}{u_0 u t} \quad (2)$$

annäherungsweise zulässig sein,¹⁾ aus meinen weiter unten folgenden Serienwerthen berechnet sich aber damit a_1 nicht als eine Constante, sondern wächst mit fortschreitender Reaktion, es muss also ein beschleunigendes Moment mitwirken, und ein solches kann in einer besondern, so zu sagen vorbereitenden Einwirkung von Alkali auf

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1363.

Zucker bestehen, letzterer Vorgang, für sich allein betrachtet, entspräche demjenigen Fall, wo ein Ingredienz während des ganzen Reaktionsverlaufes immer in grossem Ueberschuss vorhanden und daher als constante Masse zu setzen ist,¹⁾ es gilt dafür die Gleichung

$$-\frac{du}{dt} = au, \text{ woraus } a = \frac{\log \text{nat} \left(\frac{u_0}{u} \right)}{t} \quad (1)$$

wie z. B. auch angenähert für den Uebergang von polymolekularem Milchzucker in monomolekularen durch Wasser, also ohne einen eigentlich chemischen Eingriff, und für den Uebergang der superbrotirenden Glucose aus Honig in die normal rotirende (worüber ich nächstens in diesen Berichten meine Bestimmungen publiciren werde), auch die Geschwindigkeit, womit wässriges Alkali allein in grossem Ueberschuss auf die Zuckerarten wirkt, nähert sich dieser Formel, aus letzterem ziehe ich aber nicht den Schluss, dass in der Fehling'schen Lösung Alkali in dem Maasse völlig auf Zucker einwirke, wie für sich allein, sondern nehme nur an, dass es den Zucker dem Hauptbetrage nach für die oxydierende Wirkung des Cupridsalzes mit der Geschwindigkeit der Gleichung (1) $-\frac{du}{dt} = au$, woraus $u_0 - u = u_0 + \text{Num.} [\text{Num.} (\log a + \log . \log 2.71828 + \log t) - \log u_0]$ verändere und nur einen kleinen Antheil davon durch Zersetzung reduktionsunfähig mache. Die Gesetzesformel für die Geschwindigkeit mit welcher überschüssiges Alkali auf Zucker wirkt in der Fehling'schen Lösung wäre demnach mitinbegriffen in derjenigen für die Geschwindigkeit, mit welcher die Reduktion alkalischer Kupferlösung durch reduktionsäquivalente Dextrosemenge stattfindet. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit von Kupferoxydul wäre somit eine Resultirende einer Wirkung von Alkali und alkalischer Kupferlösung auf Dextrose, sie ist nicht von der Formel (1) allein beherrscht, es sind auch die aus den Werthen der Serie nach dieser Formel berechneten Werthe von a nicht konstant, sondern nehmen mit fortschreitender Reaktion ab, weil letztere andererseits wieder von der Formel (2) für reaktionsäquivalentes Mischungsverhältniss belangt wird. Als Stütze dieser Hypothese betrachte ich folgendes Ergebniss: Ich berechnete den Reaktionswerth u beziehungsweise $u_0 - u$ sowohl nach Gleichung (1) mittelst einer Reaktionsgeschwindigkeitsconstanten, die ich aus den Serienwerthen für Einwirkung von Alkali auf Dextroselösung — über diese und dahin gehörende Bestimmungen wird eine besondere Mittheilung folgen — entnommen habe, als auch nach Gleichung (2) mittelst eines für a , eingesetzten Werthes, der aus der Serie von Parallelbestimmungen für Einwirkung von Fehling'scher Lösung abgeleitet

¹⁾ Diese Berichte XVI, 762.

war, und es ergab sich wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt das arithmetische Mittel beider u als ziemlich übereinstimmend mit den experimentell gefundenen Werthen von u , das sind die nach dem zugehörigen Zeitintervall durch Dextrose noch nicht reducirten Procente Cupridsalz. Es enthält Kolonne

- I) die Zeitdauer in Stunden;
- II) die nach Gleichung (2) berechneten Procente von u mittelst $a_1 = 0.0001122$;
- III) die nach Gleichung (1) berechneten Procente von u mittelst $a = 0.01122$;
- IV) das arithmetische Mittel von II und III;
- V) die durch Versuchsserien gefundenen Procente von u bei 12.5°C .

Bemerkt sei noch, dass die numerischen Werthe von a und a_1 , die sogenannten Geschwindigkeitsconstanten kein gegenseitiger Maassstab sind für die ganze Reaktionsdauer, d. i. den Zeitverbrauch für den Verlauf von Reaktionen mit äquivalenten Ingredienzmenngen und von solchen mit einem constanten Ueberschuss des einen Ingredienzes.

I.	II.	III.	IV.	V.
3	96.81	96.70	96.75	97.98
7	92.75	92.47	92.61	93.36
13	87.26	86.46	86.86	86.36
21	80.90	79.01	79.97	77.98
31	74.24	70.57	72.41	70.03
51	63.65	56.46	60.05	59.45
79	53.17	41.25	47.21	45.96
123	42.02	25.11	33.61	32.82
195	31.37	11.26	21.31	20.83
291	23.48	3.84	13.66	12.77
411	17.82	0.99	9.23	9.21
564	13.65	0.178	6.91	8.00

Die Eintragung dieser Tabelle in ein Curvennetz zeigt vier ähnlich gestaltete Curven, von denen die zu IV. und V. gehörenden nahezu sich decken und etwa die Mitte einnehmen zwischen der steileren (III.) und der tiefer liegenden (II.).

Auch das Ergebniss einer entsprechenden Berechnungsweise einer Parallelsrie mit Milchzucker stimmt mit jener Auffassung des Reduktionsvorganges überein, hingegen war die Bewährung derselben

an Serien mit Invertzucker bis jetzt noch nicht gelungen, was aber nicht auffallend ist, da das Auffinden der Reaktionsgeschwindigkeitsconstanten dadurch sehr complicirt wird, dass Invertzucker eine Mischung zweier sehr ungleich schnell reducirender Zuckerarten ist. Vorläufig merke ich hier an, dass nach meinen Bestimmungen die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Levulose, Dextrose, Milchsucker sowohl für Alkalilösung allein als auch für Fehling'sche Lösung abnimmt, in letzterer ist sie überhaupt grösser als in purer Alkalilösung von gleicher Concentration.

Tübingen, den 6. März 1884.

130. W. Trzciński: Ueber das Condensationsprodukt von β -Naphtol und Benzaldehyd.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

In meiner Mittheilung über die Melinoïntrisulfonsäure¹⁾ habe ich angegeben, dass dieselbe leicht beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure des aus β -Naphtol und Benzaldehyd erhaltenen Produktes sich bildet. Dieses Produkt habe ich jetzt näher untersucht.

Zu seiner Darstellung wurden, wie früher, 3 Gewichtstheile β -Naphtol und 1.5 Gewichtstheile Benzaldehyd in 1.5 Gewichtstheilen Alkohol in der Wärme gelöst und hierauf mit 1 Gewichtstheil concentrirter Schwefelsäure allmählich versetzt. Das nach vollendeter Einwirkung abgeschiedene Produkt wird nach 4—5maligem Umkrystallisiren aus Benzol rein erhalten; auch durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, worin der Körper sehr leicht löslich ist, kann er ebenfalls rein erhalten werden. Die auf die eine oder die andere Weise dargestellten Präparate schmolzen constant bei 190 bis 191⁰ (uncorr.), verloren nach dem Trocknen im Exsiccator bei 110⁰ nichts mehr an Gewicht und ergaben bei der Elementaranalyse Zahlen, die zu der empirischen Formel $C_{68}H_{46}O_3$ führen.

	Gefunden		Für die obige Formel berechnet
	I.	II.	
C	89.46	90.04	89.67 pCt.
H	5.24	5.29	5.05 »

I. Aus Chloroform umkrystallisirt.

II. Aus Benzol umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2839.