

427. F. Urech: Zur strobometrischen Bestimmung der Invertirungsgeschwindigkeit von Rohrzucker und des Uebergangs der Birotation von Milchzucker zu seiner constanten Drehung.

(Eingegangen am 12. August.)

Ueber ersteren Gegenstand möge hier als Ergebniss von neuen Versuchsserien (diese Berichte XIII, 1697), die ich mit einem Strobometer ohne Temperaturregulator (Wild's Apparat von Herrman und Pfüter) gelegentlich durchführen konnte, Folgendes vorläufig zur Berichterstattung gelangen.

Die Grenzdauer, worunter die im Zeitmaass angegebene Zeitdauer verstanden, die erforderlich ist, bis bei Invertirung von Rohrzucker die Drehung stehen bleibt, nimmt ab, ausser durch Erhöhung des Temperaturzustandes auch durch grössere Mengen von Säuren bestimmter Concentration und durch stärker concentrirte Säuren (ich wandte bis jetzt immer wässrige Salzsäure an), während die Grenze überhaupt, das ist hier der schliesslich erreichte Grad in der Drehungsänderung infolge Inversion des Rohrzuckers, von der wässrigen Säuremenge, von ihrer Concentration und von dem Temperaturzustande wenig beeinflusst ist. Wie v. Lippmann¹⁾ für Kohlensäure und Maumené²⁾ für einige andere Säuren nachgewiesen hat, zeigen Normalzuckerlösungen mit ganz geringen Säuremengen auch bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit im Apparat Soleil-Venzke — 44⁰.

Zur Untersuchung der Wirkung von wässriger Salzsäure auf die Grenzdauer löste ich in 3 gleich grossen Gewichtsmengen einer 25 procentigen wässrigen Chlorwasserstoffsäure I. 16.35 g, II. 8.175 g und III. 4.085 g Rohrzucker, also nach dem Verhältniss 4:2:1 und bestimmte die Grenzdauer; ganz genau konnte dieselbe zwar nicht fixirt werden, da Temperaturschwankungen von nur 1⁰ in der umgebenden Luft den Rotationswerth mehr verändern als Intervalle von einer und mehr Stunden gegen das Ende der Invertirung hin, und das fortwährende Beobachten zeitweise fast ausschliessliche Beschäftigung mit diesem Gegenstande erfordern würde.

Die Grenzdauer liess sich für I. zu 1380 Minuten, für II. zu 960 Minuten und für III. zu 540 Minuten bemessen, was zwar nicht dem Verhältnisse der Zuckermengen proportional ist, aber doch die Thatsache constatirt, dass gleich grosse Gewichtsmengen gleich concentrirter Säure kleinere Rohrzuckermassen schneller invertiren als grössere. Die Masse macht sich hinsichtlich der Grenze der Reaction

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1822.

²⁾ Bull. soc. chim. 36, 652—653.

in der Zeitdauer geltend, zieht man aber die Zeit nicht in Betracht, so ist die Masse ohne Bedeutung für den Grenzwert, die Invertirung wird für sehr stark variirende Mischungsverhältnisse in der Zeit vollständig. Obschon Wasser allein Rohrzucker nicht invertirt, so ist es, abgesehen von derjenigen Menge, die zur Umsetzung verbraucht wird, auch als Lösungs- und Verdünnungsmittel dynamisch wirksamen Chlorwasserstoffs von Wirkung. Bei obigen Versuchen, wo die Wassermenge in allen 3 Fällen in annähernd constantem Verhältniss zur Salzsäure blieb, geht seine Bedeutung in dem Begriff von wässriger Salzsäure auf. Wäre aber die Wassermenge überhaupt ohne Wirkung auf die Grenzdauer, so müsste, wenn man bei Versuch I viermal so viel Chlorwasserstoff in die Rohrzuckerlösung hineinbrächte, als schon enthalten ist, so dass also das Verhältniss zwischen Rohrzucker und Chlorwasserstoffmenge dasselbe wie in Versuch III wäre, die Grenzdauer dieselbe sein wie in III, der hierüber angestellte Versuch IV zeigte aber eine mehrfach kleinere Grenzdauer als Versuch III, nämlich 160 Minuten Zeitverbrauch statt 540 Minuten. Daraus geht hervor, dass das Verhältniss zwischen Rohrzucker und Wassermenge auf die Grenzdauer einwirkt, aber nicht infolge direkter Beziehung zwischen Zucker und Wasser, da wo die zur Invertirung verbrauchte Wassermenge ein ganz geringer Bruchtheil ist gegenüber der ganzen Menge, sondern wegen der Beziehung von Wasser zu Chlorwasserstoff, dessen dynamische Wirkung durch Verdünnen mit Wasser abgeschwächt wird. Gleiche Volumina wässriger Chlorwasserstoffsäure von verschiedener Concentration, bewirken demnach auf gleiche Rohrzuckermengen angewendet bei grösserem Chlorwasserstoffgehalt auch kleinere Grenzdauer. Warum dann aber die Invertirungsgeschwindigkeit während des Verlaufs der Inversion nicht schneller wird, ich meine, warum in auf einander folgenden, gleich grossen Zeitintervallen nicht pro Zeitintervall zunehmend mehr Rohrzucker invertirt wird, die bezügliche Drehung der Polarisationssebene also nicht auch grösser ist, obschon im Verhältniss zur stets geringer werdenden Rohrzuckermenge die Chlorwasserstoffmenge stets grösser wird (sie verschwindet ja nicht, sondern bleibt ihrer absoluten Menge und Concentration nach gleich, auch ist es nicht bekannt, dass sie durch den entstehenden Invertzucker etwas gebunden wird), kann eine Erklärung doch wieder in den Gesetzen der chemischen Massenwirkung finden, wonach die in gleich grossen Zeitintervallen in Reaction tretenden Mengen proportional dem Produkt der auf einander wirkenden chemischen Massen sind; also müssen, da die Rohrzuckermengen stets abnehmen und das andere chemische Ingrediens, das Wasser, seines grossen Ueberschusses wegen, als constanter Werth betrachtet werden kann, auch die in auf einander folgenden gleichen Zeiträumen entstehende Menge Reaktionsprodukt

stetig abnehmen, das Ende der Reaktion wird sich also verzögern. Dieser zeitliche Verlauf der Reaktion wird aber in seiner Einfachheit alterirt durch die Aenderung der dynamischen Wirkung der Chlorwasserstoffsäure; diese, nicht der absoluten Menge nach, aber im Verhältniss zur stets abnehmenden Rohrzucker Menge stets zunehmend, wird, wie aus obigen Versuchen I, II und III hervorgeht, den Gang der Reaktion zu beschleunigen streben. Die Geschwindigkeitsconstante wird demnach eine Resultante sein. Die beiden Variablen, nämlich abnehmende Rohrzucker Menge und relativ zunehmende Salzsäuremenge, wirken in entgegengesetztem Sinne, erstere aber in grösserem Maasse als letztere, so dass der Reaktionsgang gegen das Ende hin faktisch langsamer wird. Eine Incubationszeit wie bei Einwirkung von Brom auf einige Fettsäuren zeigt sich bei der Invertirung nicht.

Mittelst solcher Betrachtungen suche ich an Hand der numerischen Versuchsergebnisse zu algebraischen Gleichungen zu gelangen, die die Geschwindigkeitsconstanten und für Versuche bei verschiedenen Temperaturen die Temperaturgeschwindigkeitscurven berechnen lassen.

Für den Uebergang der sogenannten Birotation des Milchzuckers zu seiner normalen konnten Serien mit 10 und mehr Bestimmungen an wässrigen Lösungen von der Concentration 4, 6, 8, 10 durchgeführt werden. Es zeigte sich die Wassermenge nicht von grossem Einfluss auf den Zeitverbrauch für das Constantwerden der Drehung, nach 2 Stunden war sie bei obigen Concentrationen sozusagen erreicht. Wie bei der Inversion von Rohrzucker ist auch hier anfangs die Aenderung der Drehung am schnellsten. Von starker Wirkung ist die Gegenwart von Salzsäure und zwar je nach der Concentration sehr verschieden. Während 3 g Milchzucker in 50 ccm Wasser gelöst von dem Birotationswerth 10^0 6' erst nach einer halben Stunde auf 7^0 50' gesunken waren, war ein solcher Rückgang in gleicher Lösung, die aber mit 1.3 g Salzsäure versetzt war, schon nach 10 Minuten erreicht, die Endrotation aber doch auch erst nach etwa 2 Stunden wie ohne Salzsäure und mit dem normalen Werth 6^0 20'. Wurden aber 3 g Milchzucker in 50 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.155, was 16 g Salzsäure macht, gelöst, so wurde alsbald nach Auflösung die Drehung viel geringer gefunden, als wenn keine Säure zugesetzt worden, nämlich zu 6^0 ; sie stieg dann aber wieder innerhalb 2 Stunden bis zu 10^0 . Diese Erscheinung erinnert an die von Schmöger¹⁾ entdeckte Halb- oder Semirotaion des durch Eindampfen einer wässrigen Lösung erhältlichen wasserfreien Milchzuckers.

Beim Lösen von 3 g Milchzucker in wässrigem Ammoniak, sowohl in etwa 30procentigem als auch in 3procentigem, beobachtete ich

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1927.

sogleich nach Mischung nahezu normale Drehung $7-6^{\circ}$, die sich während einiger Stunden nicht stark änderte. Nach 2 bis 4 Tagen zeigte sich eine Abnahme bis zu fast 2° , da die Lösungen aber immer mehr dunkelten, wurde die Bestimmung unsicher.

Stuttgart, den 10. August 1882. Chem. Laborat. der techn. Hochschule.

428. M. Conrad: Ueber halogensubstituirte Acetessigester.

(Eingegangen am 12. August.)

Auf die in diesen Berichten¹⁾ sowie in Liebigs Annalen²⁾ erschienene Arbeit von Duisberg »über Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters«, erlaube ich mir auf die mich interessirenden Stellen folgende Erwiderung abzugeben:

Der Zweck meiner Abhandlung »über halogensubstituirte Acetessigester«³⁾ war, wie ich dort ausdrücklich betone, zu zeigen, dass der im Acetessigester durch mehr oder weniger positive Metallatome ersetzbare Wasserstoff auch durch elektronegative Radikale, also vor Allem durch die halogenen Elemente substituirt werden kann.

Während E. Lippmann⁴⁾ früher angegeben hat, dass Brom einfach zu Acetessigester sich addirt, fand ich, dass dasselbe auch substituitionsweise eingefügt werden kann. Da mir aber die Einwirkung des Broms in diesem Falle nicht so einfach und interessant als die des Chlors erschien, so lag es gar nicht in meiner Absicht, den gebromten Acetessigester ebenso ausführlich wie den Dichloracetessigester zu studiren.

Ich analysirte also einfach das Bromprodukt und gab hierüber sowie über die physikalischen Eigenschaften desselben nur eine ganz kurze Notiz.

Die Annahme, dass nach den gefundenen analytischen Resultaten eine Verbindung $C_6H_8Br_2O_3Br_2$ vorzuliegen scheint, war zunächst begründet durch die oben schon erwähnte Beobachtung Lippmann's, dass Acetessigester und Brom ohne Entwicklung von Bromwasserstoff aufeinander wirken, ferner dadurch, dass im Acetessigester nicht mehr als zwei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden können, endlich aber auch noch durch anderweitige Literaturangaben, wonach verschiedene carbonylhaltige Verbindungen Bromadditionsprodukte zu

1) Diese Berichte XV, 1378.

2) Ann. Chem. Pharm. 213, 133.

3) Ann. Chem. Pharm. 186, 232. — Diese Berichte VIII, 1038, XI, 2177.

4) Wien. Acad. Ber. f. Naturw. 1868.