

464. F. Urech: Ueber Massenwirkung und Zeitverbrauch bei der Inversion von Saccharose.

(Eingegangen am 10. Oktober.)

In der Fortsetzung dieser Untersuchungen beobachtete ich mittelst Calorimeter, dass die Inversion der Saccharose z. B. beim Mischungsverhältniss 16.35 g Saccharose 11.48 g HCl in 100 ccm wässriger Lösung, eine exothermische Reaktion ist. Da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für höheren Temperaturzustand der Reaktionsmasse grösser werden, so ist die Inversionswärme eine Ursache, dass sich für den ganzen Inversionsverlauf einer Mischung eine einzige Geschwindigkeitskonstante aus den Versuchswerthen auf Grundlage des Gesetzes der Massenwirkung nicht ableiten lässt, sondern kaum annähernd für kleinere Abschnitte der Inversionsdauer, wenn auch ein in dem den Versuchsapparat umgebenden Raum befindliches Thermometer gleichbleibende Temperatur zeigt. In der ersten Hälfte der Inversionsdauer wird sich mehr Reaktionswärme entwickeln als in der zweiten, wenn dem Gesetz der Massenwirkung der Saccharose gemäss in aufeinanderfolgenden gleichgrossen Zeitintervallen immer kleinere Mengen Saccharose in Reaktion treten. Durch diese grössere Wärmemenge erreicht die Mischung in der ersten Hälfte der Reaktionsdauer das Temperaturmaximum und es wird eben deshalb eine Geschwindigkeitskonstante in oben definirtem Sinn sich nicht aus den Versuchen berechnen lassen, die bezüglichen Zahlen nehmen gegen das Ende der Reaktion mehr und mehr ab mit dem Sinken der Temperatur der Reaktionsmasse, wenn man nicht die Temperaturvariation in die Gleichung für Berechnung einer Konstante für die ganze Serie einführt, diess kann formell leicht geschehen, hingegen bietet die experimentelle Bestätigung Schwierigkeiten. Ich versuchte deshalb seit meiner vorigen Publikation die beschleunigende Wirkung der Inversionswärme durch Abkühlen möglichst auszuschliessen, indem ich während der Zeitintervalle die Füllröhre des Polaristrobometers in viel Wasser von nahezu konstanter Temperatur legte. Auch schon die Bereitung der Mischung geschah so, dass ihre Wärmetönung möglichst gering war.

Die polaristrobometrische Methode war nur brauchbar für Mischungsverhältnisse, deren Inversionsdauer wenigstens einige Stunden betrug. Ich wandte aber auch eine Titrimethode folgender Weise an: Dem im Wasser stehenden Gefäss mit der säurehaltigen Zuckerlösung wurde nach bestimmten zur Vereinfachung des Calcüls meist gleichgrossen Zeitintervallen gemessene Mengen der Flüssigkeit entnommen; durch sogleiches rasches Eingiessen derselben in überschüssige Alkalilauge wurde das Weiterschreiten der Inversion unmöglich gemacht, auch konnte so die Neutralisationswärme auf letztere nicht mehr zur Einwirkung gelangen. Die Titration des Invertzuckers geschah mittelst

Fehling'scher Kupferlösung, bei Mischungsverhältnissen von kurzer Inversionszeit erst nachdem diese beendet war, sodass auf das genaue Abmessen kleiner Zeitintervalle und der entnommenen Zuckerlösung alle Aufmerksamkeit gerichtet werden konnte, es liessen sich so bei Mischungsverhältnissen von kurzer Inversionszeit mehr genaue Bestimmungen ausführen, als mittelst des benutzten Polaristrobometers. Folgendes sind die Resultate einiger Versuchsserien mit Beifügung der Quotienten aus der zu Anfang je gleichgrosser Zeitintervalle noch vorhandener und zu Ende derselben verschwundenen Saccharosemenge. Es bedeutet:

D die Zeitdauer vom Beginn der Inversion an;

J gleichgrosse Zeitintervalle, n die Anzahl der derselben;

R die zu Anfang jedes Zeitintervalls vorhandene Saccharose in Procenten;

o die während des Zeitintervalls verschwundene Saccharose;

$$\text{Quotient} = \frac{o}{R \cdot n \cdot J}$$

1. Titrimetrische Methode.

4.1 g Saccharose. 11.25 g HCl auf 100 ccm gelöst. J = 1 Zeitminute.
Temperatur 20° circa.

D Minuten	n J	R	o	$\frac{o}{R \cdot n \cdot J}$
0		100		
2.25	2.25	91.0	9.00	0.036
7	4.75	74.1	16.9	0.039
17	10	46.36	27.74	0.037
32	15	24.94	21.42	0.031
				0.036 Mittelw.

2. Strobometrische Methode.

Mischungsverhältnisse wie bei 1. Temperatur 21° circa.

D Minuten	n . J	R	o	$\frac{o}{R \cdot n \cdot J}$
0		100		
3	3	88.86	11.14	0.037
5	2	80.30	19.70	0.0683
10	5	66.32	33.68	0.0448
15	5	51.46	48.54	0.0466
20	5	39.46	60.54	0.0407
35	15	21.37	78.63	0.0366
45	10	13.54	86.46	0.0514
55	10	6.57	93.43	0.0312
65	10	4.52	95.48	0.0234
				0.0422 Mittelw.

3. Titrimetrische Methode.
 Mischungsverhältnisse wie bei 1. Temperatur 14° circa.
 J = 5 Zeitminuten.

D Minuten	n J	R	o	$\frac{o}{R \cdot n \cdot J}$
0	1	100		
5	1	91.42	8.58	0.0856
10	1	83.88	7.54	0.0824
20	2 × 1	70.78	13.10	0.0781
25	1	64.82	5.96	0.0841
30	1	60.90	3.92	0.0604
40	2 × 1	51.39	9.15	0.0781
50	2 × 1	42.60	8.79	0.0855
				0.0792 Mittelw.

4. Strobometrische Methode.
 16.35 g Saccharose. 0.14 g HCl auf 100 ccm Lösung.
 Temperatur 14° circa. J = 12 Stunden.

D Stunden	n J	R	o	$\frac{o}{R \cdot n \cdot J}$
0		100		
12	1	92.16	7.84	0.0784
24	1	85.37	6.79	0.0736
36	1	78.54	6.83	0.080
48	1	73.08	5.46	0.069
60	1	68.06	5.02	0.068
72	1	62.94	5.12	0.075
84	1	59.08	3.86	0.0614
96	1	55.03	4.05	0.0684
108	1	50.93	4.10	0.0746
132	2 × 1	43.89	7.04	0.0691
144	1	40.61	3.28	0.076
168	2 × 1	35.63	5.00	0.0616
180	1	33.13	2.50	0.0706
192	1	30.72	2.41	0.0726
204	1	28.04	2.68	0.0874
216	1	25.89	2.15	0.0769
228	1	24.11	1.78	0.0689
				0.0724 Mittelw.

D Stunden	n . J	R	o	$\frac{o}{R . n . J}$
240 *)	1	19.65	4.46	0.104
	1	17.56	2.09	0.106
252	1	16.62	0.94	0.0537
264	1	14.94	1.68	0.104
276	1	13.59	1.35	0.091
288	1	12.08	1.51	0.114

Die Quotienten innerhalb der Serien nähern sich ziemlich einem mittleren Werthe, so dass die in gleichgrossen Zeitintervallen je ver-
schwindenden Saccharosemengen nahezu gleichviel Procente von der
zu Anfang des Zeitintervalles vorhandenen Saccharosemengen ausmachen,
und doch nimmt die HCl_{aq} von Anfang bis zu Ende der Inversion
in Bezug auf die stets abnehmende Saccharosemenge zu. Grössere
Mengen HCl_{aq} von ein und derselben Concentration invertiren aber
schneller als kleinere, wie in voriger Publication¹⁾ an Versuchs-Bei-
spielen gezeigt wurde. Der Grund, warum diese Wirkung nicht inner-
halb des Inversionsverlaufs einer Mischung auftritt, könnte etwa in der
der relativen Zunahme von HCl_{aq}-Molekülen entsprechenden Zunahme
der Invertzuckermoleküle bestehen, indem letztere einer relativen Zu-
nahme von reaktionsfähigen Zusammenstössen der HCl_{aq}-Moleküle mit
Saccharosemolekülen im Wege liegen.

Stuttgart, 7. Oktober 1882. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.

465. Br. Pawlewski: Ueber die kritischen Temperaturen der zusammengesetzten Ester.

(I. Abhandlung.)

(Eingegangen am 11. Oktober.)

Im Folgenden stelle ich in einem Auszuge²⁾ die Resultate von
Bestimmungen der kritischen Temperaturen einiger zusammengesetzten
Ester von der Formel $C_n H_{2n} O_2$ zusammen.

*) Von hier an trat etwas Schimmelbildung in der Zuckerlösung auf.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2130; es sei hier ein durch Vergessen eines Punkts
entstandener monströs unrichtiger Zahlenwerth corrigirt, pag. 2130, Zeile 15
von unten soll statt 25 pCt. 2.5 stehen.

²⁾ Kosmos. Lwów. 1882, No. 1, 3 i. 7.