

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.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in 4—6 cm langen Röhren von einem Durchmesser 4—5 mm gebracht. Die Röhren, deren Wanddicke $\frac{3}{4}$ —1 mm betrug, wurden an einem Ende zu einem dickwandigen Capillar zugeschmolzen. Das Capillar wurde zu einem Haken gebogen, vermittelt welchem die Röhren auf einem längst des Thermostates gezogenen Drahte aufgehängt wurden. Die Röhren wurden möglichst genau bis zu $\frac{1}{3}$ ihres Volumens mit Flüssigkeit gefüllt.

Der benutzte Thermostat bestand aus drei eisernen Kästchen, von denen eines in das andere eingeschoben wurde. Ein jedes Kästchen hatte seinen eigenen beweglichen Deckel; in den entgegengesetzten Wänden derselben waren Glasscheiben zur Beobachtung des Versuches angebracht. Die Abstände zwischen den Wänden der einzelnen Kästchen wurden mit Asbest ausgefüllt, um rapidem Temperaturwechsel vorzubeugen. In der Mitte der drei Deckel befanden sich runde Oeffnungen, in welche ein in einem Korke befestigtes Thermometer angebracht wurde. Der Quecksilberbehälter des Thermometers befand sich in der Höhe des unteren Endes des aufgehängten Röhrens. Das Thermometer war durch einen genug breiten cylindrischen Mantel aus Eisenblech gegen Explosionsgefahren geschützt. Dieser Mantel, welcher nicht bis zum Boden des Kästchens reichte und rückwärts offen war, wurde an den Deckel des kleinsten Kästchens befestigt. Der ganze Thermostat war der Art construirt, dass die Wärme im ganzen Raume des inneren Kästchens gleichförmig vertheilt war und dass der obgleich nahe angebrachte Schützmantel ein Steigen der Quecksilbersäule im Thermometer nicht bewirkte. Das Thermostat wurde mit Bunsen'schen Gaslampen erhitzt.

Im Therstate wurden auf ein Mal zwei bis vier Röhren aufgehängt und der Moment der Nebelbildung im Röhren notirt. Je zwei bis vier Röhren wurden vier bis fünf Mal erhitzt, aus den erhaltenen vier bis fünf Daten wurde das Mittel genommen. Mit derselben Flüssigkeit wurden circa zehn bis zwölf Röhren beschickt, so dass die in der nachstehenden Tabelle als kritische Temperaturen angegebenen Zahlen Durchschnittszahlen von 40 bis 60 einzelnen Beobachtungen sind. Den Null- und Siedepunkt des Thermometers verificirte man vor und nach jedem vier- bis fünfmaligen Erhitzen der Röhren.

Die durch das Thermometer angezeigte Temperatur wurde, der Einfachheit halber, nur nach der bekannten Kopp'schen Formel corrigirt und auf $B_0 = 760$ mm umgerechnet.

Die Reinheit der angewandten Präparate wurde durch Bestimmung des Siedepunktes, des specifischen Gewichtes, der Dampfdichte und in vielen Fällen durch Elementaranalyse geprüft.

In der hier beigeschlossenen Tabelle (S. 2463) enthält die 1. Colonne die Angabe der mittleren Siedetemperatur (t) der untersuchten Flüssigkeit auf $B_0 = 760$ mm umgerechnet, die 2. Colonne — die Unterschiede zwischen den Siedetemperaturen ($t-t'$) zweier benachbarten, homologen Ester, die 3. Colonne — die corrigirte, kritische Temperatur (T), die 4. Colonne — die Unterschiede zwischen den kritischen Temperaturen ($T-T'$) zweier benachbarten homologen Ester, die 5. Colonne — die Unterschiede zwischen den kritischen und den Siedetemperaturen ($T-t$) eines und desselben Körpers, und endlich die 6. Colonne — die Zahl der untersuchten Röhren.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich:

1. Die kritischen Temperaturen (T) der Ester $C_n H_{2n} O_2$ sind in einem engen Zusammenhange mit den Siedetemperaturen (t) dieser Körper, d. h. sie können durch eine einfache Formel

$$T = t + \text{const.}$$

ausgedrückt werden, wo die Constante für die Ester der Formel $C_n H_{2n} O_2$ 182.3° C. beträgt.

2. Die Ester derselben Formel und analoger Structur scheinen gleiche oder sehr nahe kritische Temperaturen zu haben, wie z. B.

$$\begin{array}{l} C_3 H_6 O_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Aethylformiat} = 238.6^{\circ} \\ \text{Methylacetat} = 239.8 \end{array} \right. \\ \\ C_6 H_{12} O_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Butylacetat} = 305.9 \\ \text{Propylpropionat} = 304.8 \\ \text{Aethylbutyrat} = 304.3 \text{ u. s. w.} \end{array} \right. \end{array}$$

obwohl anderseits die kritischen Temperaturen des Propylformiats und des Aethylacetats um ganze 10° differiren, was auch in den Siedetemperaturen stattfindet.

3. Die Unterschiede zwischen den kritischen Temperaturen zweier benachbarten homologen Ester und ihren Siedetemperaturen sind einander gleich, welcher Umstand die unter 1 angeführte Folgerung bestätigt.

4. Die Unterschiede zwischen den kritischen Temperaturen zweier Ester derselben Säure und desselben Alkoholradikals sind gleich den Differenzen ihrer Siedetemperaturen, wie z. B. bei Butyl und Isobutylacetaten, bei Propylbutyrat und -isobutyrat.

Die Bestimmung der kritischen Temperatur kann als Mittel zur Controlle des Siedepunktes dienen, denn falls wirklich ein Zusammenhang, welchen die Formel $T = t + \text{const.}$ zeigt, existirt, so ersieht man, dass die von Kopp angegebene Siedetemperatur ($t = 116^{\circ}$) des Isoamylformiats zu niedrig ist, was leicht durch einen Versuch bewiesen werden kann. Ich bin überzeugt, dass man durch blosse Be-

No.	Formel und Name der Ester	1. Colonne		2. Colonne		3. Colonne		4. Colonne		5. Colonne		6. Colonne	
		t	(t-t')	T	(t-t')	T	(T-T')	(T-t)	Zahl der Röhren				
1.	$C_3H_6O_2$. Aethylformiat	55.7	—	238.6	—	182.9	—	182.9	12				
2.	$C_4H_8O_2$. Propylformiat	85.1	29.4	267.4	28.8	182.3	28.8	182.3	8				
3.	$C_6H_{12}O_2$. Isoamylformiat	121.8	36.7	304.6	37.2	182.8	37.2	182.8	11				
4.	$C_3H_6O_2$. Methylacetat	57.1	—	239.8	—	182.7	—	182.7	10				
5.	$C_4H_8O_2$. Aethylacetat	75.0	17.9	256.5	16.7	181.5	16.7	181.5	12				
6.	$C_6H_{10}O_2$. Propylacetat	100.3	25.3	282.4	25.9	182.1	25.9	182.1	12				
7.	$C_6H_{12}O_2$. Normal-Butylacetat	123.7	23.4	305.9	23.5	182.2	23.5	182.2	12				
8.	$C_6H_{12}O_2$. Isobutylacetat	114.6	—	295.8	—	181.2	—	181.2	10				
9.	$C_4H_8O_2$. Methylpropionat	80.0	—	262.7	—	182.7	—	182.7	12				
10.	$C_5H_{10}O_2$. Aethylpropionat	98.5	18.5	280.6	17.9	182.1	17.9	182.1	12				
11.	$C_6H_{12}O_2$. Propylpropionat	122.3	23.8	304.8	24.8	182.5	24.8	182.5	12				
12.	$C_7H_{14}O_2$. Isobutylpropionat	135.8	—	318.7	—	182.9	—	182.9	12				
13.	$C_6H_{12}O_2$. Aethylbutyrat	121.7	—	304.3	—	182.6	—	182.6	12				
14.	$C_7H_{14}O_2$. Propylbutyrat	144.3	22.5	326.6	22.3	182.3	22.3	182.3	12				
15.	$C_5H_{10}O_2$. Methylisobutyrat	91.7	—	275.6	—	181.9	—	181.9	12				
16.	$C_6H_{12}O_2$. Aethylisobutyrat	108.6	16.9	290.4	16.8	181.8	16.8	181.8	12				
17.	$C_7H_{14}O_2$. Propylisobutyrat	133.4	24.8	316.0	25.6	182.6	25.6	182.6	12				
Im Mittel													
182.3													

stimmung der kritischen Temperatur des Isoamylacetats unter den ungleich angegebenen Siedetemperaturen desselben (125° Cahours, 138° Kolbe-Meyer, Hdb. 1880, 140° Schorlemmer) die richtige wählen können wird.

Lemberg, (Lwów. Oesterreich), Chemisch-technisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule, im October 1882.

466. Richard Möhlau: Ueber Bromacetophenon.

(Eingegangen am 18. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlauf meiner Untersuchung¹⁾ über die Einwirkung primärer aromatischer Aminbasen auf das Acetophenonbromid (Bromacetophenon) bin ich zu einer principiell allerdings nicht neuen, aber, wie mir scheint, einfacheren und besseren Darstellungsmethode des Bromacetophenons gelangt, welche ich mit Berücksichtigung seiner bisher gebräuchlichen Gewinnungsweisen nachstehend mittheile.

Die Einwirkung des Broms auf das Acetophenon ist zuerst von A. Emmerling und C. Engler²⁾ untersucht worden.

Diese Chemiker brachten die beiden Ingredienzen bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältnisse molekularer Mengen zusammen und erhielten ein Reaktionsprodukt, aus welchem ihren Angaben gemäss Alkohol Acetobromphenon $C_6H_4 \cdot Br \cdot CO \cdot CH_3$ löste, während das Bromacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br$ als eine syrupartige Masse zurückblieb.

Auf Veranlassung von C. Liebermann nahm sechs Jahre später (1877) H. Hunnius³⁾ diese Untersuchung wieder auf. Er zeigte nicht nur, dass sich durch direkte Bromirung des Acetophenons ein in der Phenylgruppe gebromtes Keton nicht gewinnen lasse, sondern wies auch nach, dass das Acetobromphenon mit dem Bromacetophenon identisch ist und lehrte zugleich die erste Darstellungsweise dieses Körpers kennen.

Die Methode, deren sich Hunnius bedient, besteht darin, dass er zu 1 Molekül in Schwefelkohlenstoff gelösten Acetophenons bei gewöhnlicher Temperatur 1 Molekül Brom tropfen lässt, nach Beendigung der Reaktion das Lösungsmittel verdunstet und die Krystalle, zu welchen die zurückbleibende braune Flüssigkeit alsbald erstarrt,

¹⁾ Diese Berichte XIV, 171.

²⁾ Diese Berichte VI, 1005.

³⁾ Diese Berichte X, 2006.