

concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung erhitzt, so entwickeln sich durch Zersetzung der anfangs gebildeten Ameisensäure Ströme von Kohlenoxyd. Mit alkoholischem Ammoniak, sowie mit einer alkoholischen Anilinlösung kann die Verbindung im geschlossenen Rohre Stunden lang auf 200° erhitzt werden, ohne eine Umsetzung zu erleiden. Mit Borsäureanhydrid bei vermindertem Luftdruck destillirt, wird sie in eine krystallinische, borhaltige Substanz und ein allem Anschein nach indifferentes Oel zersetzt; ich hoffe auf diesem Wege zu dem bislang unbekanntem, normalen, ameisen-sauren Phenyläther zu gelangen.

In den beschriebenen Orthoameisensäurephenyläther werden zwanzig und mehr Procente vom Gewichte des zur Chloroformreaction angewandten Phenols umgewandelt. Dieser Befund, die grosse Beständigkeit der fraglichen Verbindung gegen Alkalien und ihre leichte Zersetzbarkeit durch Säuren erklären die anfangs erwähnten, ungenügenden Ausbeuten an Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd bei der Darstellung dieser Verbindungen aus Phenol mittelst der Chloroformreaction, sowie die gleichfalls bereits constatirte Thatsache, dass sich den genannten Aldehyden unter allen Umständen erhebliche Mengen von Phenol beimischen, wenn man sie aus der bei der obigen Reaction erhaltenen, alkalischen Lösung durch Säuren in Freiheit setzt.

Es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dass dem dreibasischen Phenylameisensäureäther analog zusammengesetzte Verbindungen bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen anderer Phenole entstehen, und es fragt sich, ob nicht eine ähnliche Umsetzung auch bei der Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf alkalische Lösungen von Phenolen stattfindet. Versuche zur Aufklärung dieses Sachverhalts werden zur Zeit im Berliner Universitäts-Laboratorium angestellt.

---

**498. F. Urech: Messungen der Ausscheidungsgeschwindigkeit von Kupferoxydul durch Invertzucker aus Fehling'scher Kupferlösung.**

(Eingegangen am 15. November.)

Bei Anwendung dieser Lösung zur Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit von Saccharose hatte ich öfters Gelegenheit zu beobachten, wie die Reduktion der Cupridlösung bei gewöhnlicher Temperatur schneller oder langsamer stattfindet je nach den Mischungsverhältnissen mit Invertzucker, so dass bei einer passenden Wahl letzterer die Bestimmung der Reduktionsgeschwindigkeit keine besonderen Schwierigkeiten zu bieten schien. Vorversuche ergaben, dass z. B.

das Mischungsverhältniss, welches 5mal mehr Invertzucker enthält, als zur vollständigen Reduktion bei Siedetemperatur erforderlich ist, bei 14° C. nach etwa 4 Stunden nahezu vollendet ist. Während dieser Zeitdauer lassen sich mehrere successive Messungen vornehmen, da die Fehler, die durch die zur Trennung des ausgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$  — bei Anwendung gewichtsanalytischer Methode — erforderliche Zeit entstehen, unbedeutend sind. Ich mischte schnell 250 ccm der Fehling'schen Kupferlösung mit 37.5 ccm Invertzuckerlösung — letztere aus 16.35 g Saccharose in 100 ccm (Normallösung) dargestellt — und mass je 50 ccm in Gläser aus, diese wurden zugedeckt in einem Wasserbad von 13° ins Dunkle gestellt, und alle Stunden aus je einem derselben das ausgeschiedene  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Faltenfilter rasch abfiltrirt, ein Theil der Lösung liess sich oft auch abgiessen; vom Filtrat wurden 40 ccm zur Bestimmung des restirenden Kupfers bei Seite gestellt. Als Controllverfahren wurde dann auch noch das erst abfiltrirte  $\text{Cu}_2\text{O}$  rasch ausgewaschen, dessen Menge bezog sich auf 50 ccm. Obschon nun das Controllverfahren hinlängliche Genauigkeit der analytischen Bestimmung ergab, wollten sich bei der mathematischen Inbetrachtung der Versuchszahlen nicht durchweg Regelmässigkeiten zwischen Zeitverbrauch und Massenverhältnissen zeigen, sondern nur schwankende Andeutungen für gleich grosse ausgeschiedene  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Mengen in gleich grossen Zeitintervallen, daneben aber auch Anomalien wie z. B. in einer länger gestandenen Probemischung weniger ausgeschiedenes  $\text{Cu}_2\text{O}$  als in einer anderen gleich lang oder sogar kürzere Zeit gestandenen; ich schrieb sie zuerst mir entgangenen ungleichen äusseren Temperatureinflüssen zu, bis ich bemerkte, dass sie mit verschiedenartigem Umfang der Behälter zusammenhängen, und einige Versuche darüber ergaben, dass Unterschiede im Flächeninhalt von Cylindergläserboden oft grösseren Einfluss ausüben können, als Unterschiede in der chemischen Qualität (wie z. B. Glas, Silber, Porzellan, Platin) des Gefässes. Es wurde z. B. gefunden nach 5 Stunden

1. 78.72 pCt. ausgeschiedenes  $\text{Cu}_2\text{O}$  in einem cylindrischen Becherglas von 11.5 Durchmesser;
  2. 88.34 pCt. ausgeschiedenes  $\text{Cu}_2\text{O}$  in einem cylindrischen Becherglas von 6.0 Durchmesser;
  3. 91.84 pCt. ausgeschiedenes  $\text{Cu}_2\text{O}$  in einem cylindrischen Becherglas von 3.7 Durchmesser;
- in 1. war die Höhe der Flüssigkeitssäule 0.526 cm, in 2. 1.77 cm und in 3. 4.65.

Um so leichter lässt sich der Unterschied veranschaulichen, je grösser der Durchmesser eines cylindrischen Becherglases im Verhältniss zu dem eines engen Reagenrohres ist, das man in ersteres hineinstellt. Bringt man in beide Gefässe gleiche Volumina der Mischung, verschliesst und setzt sie gleicher äusserer Temperatur aus, so ist die

Flüssigkeit im Reagensrohr weit früher entfärbt als die im Becherglas (Vorlesungsversuch); es ist dies aber auch so, wenn man das Reagensrohr neben das Becherglas legt statt hineinstellt. Füllt man aber zwei Büretten von gleicher Dimension und gleichem Glas mit der Mischung, giebt nach Verschluss der einen horizontale, der anderen verticale Richtung, so ist in beiden die Reduktion so zu sagen gleichzeitig beendigt, obschon der Höhenunterschied der Schichten das mehrmal zehnfache beträgt. Auch beim Versuch mit zwei gleichen platten Fläschchen zeigte sich dieselbe Uebereinstimmung zwischen ihnen. Es würden demnach die Unterschiede, die bei Anwendung verschiedener Gefässform in der Reaktionsgeschwindigkeit auftreten, von der ungleich schnellen Abgabe der Reduktionswärme verursacht sein.

Für gleiche Volumina Flüssigkeit ist die Wärmeabgabe durch Strahlung oder Leitung um so schneller, je grösser der Flächenumfang ist ceterum pari; um so langsamer ist dann die Reaktionsgeschwindigkeit, weil sich die Reaktionsmasse weniger hoch erhitzt.

Mit Gefässen von gleichem Glas, Gestalt und Dimension, die ich hierauf für successive Bestimmungen der Reduktionsgeschwindigkeit anwandte, blieben die Abweichungen weg. Es verhalten sich für das bezeichnete Mischungsverhältniss die ausgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Mengen einfach proportional der Zeitdauer, in gleich grossen aufeinander folgenden Zeitintervallen werden gleichgrosse Mengen  $\text{Cu}_2\text{O}$  ausgeschieden, so dass, wenn

P von Beginn der Reduktion an ausgeschiedenes  $\text{Cu}_2\text{O}$  bedeutet,

J eine bestimmte Zeiteinheit, n die Anzahl derselben,

q die in dieser Zeiteinheit je ausgeschiedene  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Menge,

also  $P = J \cdot n \cdot q$  ist, der Werth  $q = \frac{P}{n \cdot J}$  constant ist.

#### Versuchsserie

mit je 50 ccm Mischung (entspr. 0.4287 g  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) bei  $13^\circ$ . J = 1 Stunde.

n . J	P	$\frac{P}{n \cdot J} = q$
2 × 1	0.1075	0.0538
3 $\frac{1}{2}$ × 1	0.2075	0.0592
5 × 1	0.2775	0.0554
6 × 1	0.3512	0.0584
6 $\frac{1}{2}$ × 1	0.3812	0.0586

In der Meinung, dass diese fortwährend gleich grosse Zunahme des Reduktionsbetrages bei stets abnehmender Menge Cupridsalz sich mit der im Verhältniss zu letzterer zunehmender Invertzuckermenge —

bei Anwendung dessen in grossem Ueberschuss, 5faches der nöthigen Menge —, nach den Gesetzen der Massenwirkung erklären lasse, folgerte ich, dass bei Anwendung von für die vollständige Reduktion gerade genügender Invertzuckermenge der Reduktionsbetrag der zu Anfang jeder Zeiteinheit je vorhandenen Cuprid- und Invertzuckermenge einfach proportional sein werde. Eine Versuchsserie mit diesem Mischungsverhältniss ergab aber bis etwa die Hälfte des Cupridsalzes, reducirt war dieselbe Gesetzmässigkeit wie obige Serie mit 5facher Invertzuckermenge, nur in etwa 6mal langsamerem Tempo, von da an nahm  $q$  merklich ab, nach Reduktion von etwa  $\frac{2}{3}$  des Gesamtcupridsalzes wird die Reaktion sehr langsam bei angegebener Temperatur und bleibt unvollständig.

Versuchsserie

mit je 50 cem Mischung (entspr. 0.4793 g  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) bei  $13^\circ$ .  $J = 1$  Stunde.

n . J	P	$\frac{P}{n . J}$
8 $\times$ 1	0.086	0.0107
16 $\times$ 1	0.177	0.011
24 $\times$ 1	0.230	0.0096
32 $\times$ 1	0.277	0.0086
40 $\times$ 1	0.305	0.0076

Auf noch andere Mischungsverhältnisse ausgedehnte Bestimmungen habe ich bereits zum Zweck des Studiums dieser chemischen Mechanik in Gang gesetzt.

Stuttgart, 14. Nov. 1882. Lab. d. techn. Hochschule.

**499. O. Hinsberg: Ueber Oxalsäurederivate des *m*-Nitro-*p*-toluidins und des *m-p*-Diamidotoluols.**

(Eingegangen am 15. November.)

Vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus der Dissertation des Verfassers, welche in Göttingen unter Leitung von Prof. Dr. Hübner angefertigt wurde.

Beim Zusammenschmelzen von Oxalsäure mit *m*-Nitro-*p*-toluidin bei  $110$ — $130^\circ$  entstehen zwei Verbindungen: