



Es erübrigt zum Schlusse noch einige Worte über die hier beschriebene Condensation im Vergleich mit der Perkin'schen Reaktion anzufügen.

Während bei der Perkin'schen Reaktion das Aldehydsauerstoffatom sich mit zwei Wasserstoffatomen des dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatoms zu Wasser vereinigt und hierbei Bindung von Kohlenstoff mit Kohlenstoff erfolgt, findet bei der Wechselwirkung zwischen Benzaldehyd und Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid eine Condensation in der Weise statt, dass der Sauerstoff des Aldehydradicals mit je einem Wasserstoff vom Kohlenstoff und Stickstoff der Hippursäure unter Wasserbildung in Reaktion tritt, d. h. es findet eine Condensation in dem Sinne statt, dass sich Kohlenstoff zugleich mit Kohlenstoff und Stickstoff unter Wasserabscheidung verbindet. Diese Reaktion der Hippursäure mit Aldehyden erlaubt eine sehr allgemeine Anwendung und möchte ich bitten, mir dieses Arbeitsgebiet einige Zeit zu überlassen.

München, den 23. November 1883. Chemisches Laboratorium
der technischen Hochschule.

498. F. Urech: Untersuchungen über den Einfluss der Quantität der Bestandtheile der Fehling'schen Kupferlösung auf die Geschwindigkeit der Kupferoxydulausscheidung durch Invertzucker.

(Eingegangen am 23. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Stuttgart.]

Die vorige Untersuchung über diese Reaktionsgeschwindigkeit (diese Berichte XV, 2685) bezog sich auf Anwendung überreaktionsäquivalenter Invertzuckermengen und ergab, dass bei Ueberschuss von Invertzucker auch der Verlauf der Reduktion schneller ist. Es kann ein solches Verhalten schon gefolgert werden aus der Fundamental-

gleichung der Guldberg-Waage'schen Affinitätstheorie — in ihrer Anwendung auf nicht umkehrbare Reaktionen — mit Herbeiziehung des von Ostwald in seinen »Studien zur chemischen Dynamik« aufgestellten und experimentell bewiesenen Satzes: dass die Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeiten sich verhalten wie die Affinitätsgrössen der durch sie verursachten Reaktionen. Affinitätsgrösse eines chemischen Körpers wird als eine Constante defnirt, es muss deshalb auch die von den Affinitätsgrössen zweier oder mehrerer an einer Reaktion beteiligten Körper abhängige Reaktionsgeschwindigkeit sich als constanter Werth formuliren lassen, wenn man bei seiner Berechnung aus den Ergebnissen von Parallelversuchen mit variirenden Ingredienzmenzen diese Variationen in der Masse und damit zusammenhängende Aenderungen in der physikalischen Beschaffenheit der Mischung und in der chemischen Umsetzungsgleichung in Rechnung zieht beziehungsweise eliminirt. Dass die chemische Masse auf die Geschwindigkeit des Verlaufs der chemischen Reaktion influiren muss, folgt für partielle Reaktion schon daraus, dass mit Ueberschuss des einen oder anderen entgegengesetzten Ingredienzes oder Ingredienzcomplexes auch eine höhere Grenze der betreffenden Reaktion erreicht wird, was nach der Guldberg-Waage'schen Darlegung ihrer Massentheorie durch den, — gegenüber dem anderen —, grösseren Betrag der Geschwindigkeitsconstante der einen Reaktion bedingt ist. Für nicht umkehrbare Reaktionen, wie die vorliegende eine ist, beschränkt sich die Wirkung der Masse nur auf eine Richtung; im Voraus zugesetzte Mengen des Umsetzungsproductes üben keine Massenwirkung im Sinne der Guldberg-Waage'schen Gleichung aus, Kupferoxydul schon deshalb nicht, weil es ungelöst sich absetzt; da aber auch ohne dies keine Rückbildung zu Fehling'scher Kupferlösung und Invertzucker möglich ist, so könnten nur etwa Aenderungen der physikalischen Beschaffenheit durch die Umsetzungsprodukte die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen; hierzu müssten aber schon sehr grosse Zusätze in Anwendung gebracht werden. Es ist z. B. die Fluidität eines Reaktionsgemisches nicht überall von so starkem Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wie man leicht voraussetzen könnte, was meine Bestimmungen der Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose in dreimal so viel Invertzucker haltenden Lösungen gezeigt haben (diese Berichte XVI, 766).

Zur Prüfung der Eingangs dieser Mittheilung gemachten Voraussetzung waren nun ausser dem schon in der früheren Untersuchung geleisteten Nachweis, dass ein Ueberschuss von Invertzucker die Reduktion beschleunigt, noch Versuchsserien darüber anzustellen, ob ein Ueberschuss des anderen Ingredienzes beziehungsweise Ingredienzcomplexes: Kupfersulfat, Seignettesalz und Alkali, in gleichem Sinne wirkt. Die Zusammenstellung der Versuchsserien zeigt, dass dem so ist, wenn für betreffende Fälle die Quantität des Wassers nicht auch vermehrt

wird; letztere Bedingung hat ihren Grund in zwei gleich gerichteten Verhalten der Gesamtwassermenge: dieselbe nimmt an der eigentlichen chemischen Reaktion nicht Theil oder wenigstens nur in geringem Betrage im Vergleich zur Gesamtquantität, hingegen hat das Wasser als Verdünnungsmittel der Salzlösung, hauptsächlich des Alkalis, eine starke Wirkung. — Ueber besondere Versuche in dieser Richtung folgen weiter unten einige Angaben. — Vermehrt man deshalb ausser dem Kupfersulfat, Seignettesalz und Alkali auch das Lösungswasser, d. h., wendet man mehrfache Volumina Fehling'scher Kupferlösungen an, statt in einem Volumen nur die Salze und Base zu vermehren, so entspricht das Versuchsergebniss über den zeitlichen Verlauf der Reduktion nicht den obigen theoretischen Schlussfolgerungen.

Der beschleunigend wirkende Ueberschuss des Kupfersulfates, Seignettesalzes und Alkali's wird durch Anwesenheit entsprechender Mengen Lösungswassers nahezu aufgehoben.

Die Versuchsserien zur Bestimmung des Einflusses der Wassermenge wurden bis zu 3facher und $\frac{1}{2}$ facher Menge derjenigen der normalen Fehling'schen Kupferlösung ausgedehnt und zeigen mit Zunahme des Wassers, d. i. Verdünnung, eine Abnahme der Geschwindigkeit; zunehmende Concentration bewirkt aber nicht fortwährend Zunahme, sondern allmählich wieder Abnahme der Geschwindigkeit.

Ueber die Wirkung von Alkali und Seignettesalz zusammen ergaben die sich bis zu $\frac{1}{3}$ facher Menge herab erstreckenden Versuche eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Für einen Ueberschuss von Kupfersulfat allein wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit nicht in dem Maasse beschleunigt wird, wie es durch einen Ueberschuss von Invertzucker geschieht.

Tübingen, 21. November 1883.

499. M. Nencki: Eine neue Darstellungsweise des Glycocolla.
(Eingegangen am 26. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Glycocoll wird gewöhnlich durch Spaltung der Hippursäure bereitet. Auch die Fäulniss des Leims, wobei nach meinen früheren Untersuchungen¹⁾ durchschnittlich 10 pCt. von dem Gewichte des angewandten Leims erhalten werden, eignet sich sehr wohl für die Darstellung dieses Körpers. Jedem dagegen, der durch Erhitzen von Chloressigsäure mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren Glycocoll darstellte, ist es wohl bekannt, wie gering die Ausbeute an dieser Substanz ist. Beim Kochen von Chloressigsäure mit wässrigem Am-

¹⁾ Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876.