II
250538

969

Klein,

Herrmann

Therm. Wert

Therm. Wert
Therm. Wert

am 22. April 1897

Die Synthese der natürlichen Fette vom
Standpunkt der Phasenlehre.

461
Dermann Klein 22/II. 1917.

Krig. Fot. N^o 909.

Die Dissertation wird den Herrn Professoren

J. Robert Klemm

und J. Anton Mikal

zur Begutachtung zugewiesen.

Graz, am 22. Februar 1917. Martina
d. z. Dekan.

1. Zur Synthese der natürlichen Fette vom
Standpunkt der Phasenlehre.

14

temperatur zwischen 58° und 49° erfolgen. Ich habe die enteckische
Temperatur mit einem der Wirklichkeit entsprechenden Werte nur
dann realisieren können, wenn die Zusammensetzung der untersuchten
Mischung in der Nähe der enteckischen Linie lag. Man sieht dies
in dem besonderen Fall in den Diagrammen fig. 6, 7, 8, 9, 10, wo
die enteckischen Haltpunkte durch gestrichelte Kurven veranschaulicht
sind. Mischungen weiter abliegenden Konzentrationen und be-
sonders solche geringeren tripalmittelgehaltigen zeigen (fig. 4 und
5) die enteckischen Haltpunkte weit niedriger als der Wirklichkeit
entspricht, es ist auch hier, wie schon in den binären Systemen,
die starke Neigung des tripalmittels zur Unterkühlung hierfür ver-
antwortlich zu machen. Jedoch lassen sich die mit den in der
Nähe der enteckischen Linie liegenden Mischungen angestellten Ver-
suche genügende Anhaltspunkte für die genaue Festlegung des Ver-
laufes der enteckischen Linie. Nur, daß diese Fläche an der

Einfluss - Tripalmittelgehalt eine kleine Temperaturerhöhung
zeigt. Das nur an den experimentell bestimmten enteckischen
punkten! Theoretisch genommen werden alle Mischungen des binären
System, bei der Tripalmittelgehalt, bei der
sich die Mischungen der beiden Komponenten annähern, sich
Zusammensetzung der Mischung während der Kristallisation
eine solche gestalten, wie die eigentliche der Mischung
sie entspricht, liegt der enteckischen Linie. D. h. die
also mehr oder minder gut ausgeprägte Kristallisation
beobachtet werden. Ich habe infolge der im binären System
tendenzen Kristallisation experimentell nachfolgend die
intervalle bei der geringen Temperaturerhöhung von
beobachtet können, auch die enteckische Linie
hier infolge der Unterkühlung ebenfalls nur durch
Kristallisation beobachtet werden.

Hermann Klein

ad Priv. Prof. N^o 969

ad Publ. Z. 461 ex 1916/17.

Dissertation
Hermann Klein

II.

2. Zur Kinetik der Furfurolbildung aus
Pentosen (Arabinose).

Handwritten text, likely a title or page number, appearing as bleed-through from the reverse side.

Handwritten text, likely a title or page number, appearing as bleed-through from the reverse side.

Zur Kinetik der Furfurolbildung aus Pentosen (Arabinose)
 schlossenem Gefässer in 2,13, 1,57 und 0,313 norm. H₂SO₄, bei 100°C.
 reise 2,80 norm. Salzsäure zeitlich verfolgt.

Von

H e r m a n n K l e i n

(mit 2 Textfiguren)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.

Bekanntlich beruht die quantitative Bestimmung von Pentosen auf der Tatsache, dass diese bei der Destillation mit starker Salz- oder Schwefelsäure quantitativ in Furfurol übergeführt werden, dessen Menge im Destillat durch Fällung mit Phenylhydrazin, Pyrogallol, Phloroglucin, Barbitursäure oder am zweckmässigsten mit Semioxamazid bestimmt werden kann. Betrachten wir das Reaktionsschema der Furfurolbildung aus Pentosen :

so sehen wir, dass es sich um eine reine Wasserabspaltung handelt, ähnlich wie es z.B. bei der Esterbildung aus organischen Säuren mit einem grossen Alkoholüberschuss der Fall ist. Die Säure selbst nimmt an der Reaktion scheinbar nicht teil.

(Es lag nun der Gedanke nahe, dass der Vorgang der Furfurolbildung in wässriger Lösung, ähnlich wie der der Esterbildung unter den oben erwähnten Bedingungen, ein freiwillig und praktisch vollständig verlaufender Vorgang ist, der bei entsprechend hoher Temperatur und infolge gleichzeitiger katalytischer Beschleunigung durch Wasserstoffionen mit einer messbaren Geschwindigkeit verläuft, die ausreichend ist, dass die Furfurolbildung aus Pentosen zu einer quantitativen Bestimmungsmethode Verwendung finden kann.

Zwecks Prüfung der einschlägigen Verhältnisse habe ich die

Bekanntlich beruht die quantitative Bestimmung von Pentosen auf der Tatsache, dass diese bei der Destillation mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure quantitativ in Furfural übergeführt werden, dessen Menge im Destillat durch Fällung mit Phenylhydrazin, Pyrogallol, Phloroglucin, Barbitursäure oder am zweckmässigsten mit Benzoxantridin bestimmt werden kann. Betrachten wir das Reaktionsschema der Furfuralbildung aus Pentosen:

so sehen wir, dass es sich um eine reine Wasserabspaltung handelt, ähnlich wie es z. B. bei der Esterbildung aus organischen Säuren mit einem grossen Alkoholüberschuss der Fall ist. Die Säure selbst nimmt an der Reaktion scheinbar nicht teil.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass der Vorgang der Furfuralbildung in wässriger Lösung, ähnlich wie bei der Esterbildung unter den oben erwähnten Bedingungen, ein freiwillig und praktisch vollständig verlaufender Vorgang ist, der bei entsprechend hoher Temperatur und infolge gleichzeitiger katalytischer Beschleunigung durch Wasserstoffionen mit einer messbaren Geschwindigkeit verläuft, die ausreicht, dass die Furfuralbildung aus Pentosen zu einer quantitativen Bestimmungsmethode Verwendung finden kann. Zwecks Prüfung der einschlägigen Verhältnisse habe ich die

Furfurolbildung aus einer 0.35 molaren Arabinoselösung bei 95° in geschlossenen Gefäßen in 3.13, 1.57 und 0.313 norm. H_2SO_4 , beziehungsweise 2.90 norm. Salzsäure zeitlich verfolgt.

Fig. 1.

Die bei den Versuchen mit 3.13 norm. H_2SO_4 , beziehungsweise 2.9 norm. HCl - solche Säurekonzentrationen entsprechen ungefähr den bei der quantitativen Pentosebestimmung verwendeten Säurekonzentrationen (zirka 12 prozentige HCl) - zu verschiedenen Zeiten entstandenen Mengen Furfurol, ausgedrückt in Milligramm Furfursemicxamazon, sind in Fig. 1 in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer graphisch dargestellt.

Die Versuche mit 3.13 norm. H_2SO_4 sind in der Fig. 1 mit x eingetragen (Versuche der Tabelle I). Für die weitere Deutung der Versuchsergebnisse ist die Bemerkung nötig, dass die Glasphiolen, in welche die stets releutische Lösung des Reaktionsgemisches eingeschlossen wurde, teils neu, teils zu meinen Versuchen bereits ver-

Perforierung aus einer 0.35 molaren H_2SO_4 -Lösung bei 25° in geschlossenen Gefäßen in 3.15, 1.57 und 0.315 norm. H_2SO_4 , beziehungsweise 3.50 norm. Salzsäure zeitlich verfolgt.

Die bei den Versuchen mit 3.15 norm. H_2SO_4 , beziehungsweise 3.50 norm. HCl - solche Säurekonzentrationen entsprechen ungefähr den bei der quantitativen Perforationsbestimmung verwendeten Säurekonzentrationen (siehe 18. prozentige HCl) - zu verschiedenen Zeiten entstandenen Mengen Perforol, ausgedrückt in Milligramm Perforationsmasse, sind in Fig. 1 in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer graphisch dargestellt. Die Versuche mit 3.15 norm. H_2SO_4 sind in der Fig. 1 mit x eingetragen (Versuche der Tabelle I). Für die weitere Deutung der Versuchsergebnisse ist die Bemerkung nötig, dass die Gleichheiten, welche die stets relativ rasche Lösung des Reaktionsgemisches zeigt - geschlossen wurde, teils neu, teils zu meinen Versuchen bereits ver-

wendet worden waren. Letztere wurden dann jedesmal vor dem neuen Gebrauch mit Chromatschwefelsäure von dem an den Gefäßwänden gebildeten braunschwarzen Belag reingewaschen.

Bei Betrachtung der in Fig. 1. dargestellten Versuchsergebnisse sieht man ein ganz Überraschendes Resultat. Trotz gleicher Versuchsbedingungen ordnen sich die Versuche in zwei streng von einander zu unterscheidende dx/dt -Kurven A und B, ohne dass man von vornherein sagen kann, aus welchen Gründen bei den einzelnen Versuchen die Punkte ~~die~~^{die} in eine oder die andere Kurve fallen. Es handelt sich also hierbei nicht um allgemein sicher produzierbare Versuche, sondern lediglich um zwei Reaktionsmöglichkeiten, von denen nach Umständen die eine oder die andere eintritt, ohne dass man es in der Hand hat, die eine oder die andere willkürlich zu erzwingen.

Das Bild der Erscheinungen ist ein ganz gleiches, wenn man die Versuche unter sonst gleichen Umständen in 2.9 norm. HCl statt 3.13 norm. H_2SO_4 durchführt. Die Versuchsergebnisse fallen entweder in die Kurve A oder B (siehe die Punkte in Fig. 1 und die Werte der Tabelle II des experimentellen Teiles).

Da wir für beide Lösungen praktisch annähernd gleiche wasserstoffionenkonzentration annehmen können, dürfen wir schliessen, dass die spezifische Natur der Säure, also ihr Anion, für den gesamten Erscheinungskomplex ohne Bedeutung ist, sondern dass dieser vielmehr bedingt wird durch die Wasserstoffionen und deren Konzentration.

Betrachten wir nun den Typus der beiden Kurven A und B.

Nach dem eingangs Gesagten war anzunehmen, dass die Furfurolbildung aus Arabinose in wässriger Lösung, also einem starken Wasserüberschuss, den Gesetzen einer Reaktion erster Ordnung gehorchen würde, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wasserstoffionenkonzentration sein würde.

Die Kurve A zeigt einen für autokatalytische Vorgänge typischen Verlauf. Ich habe daher die dieser Kurve entsprechenden Versuche an

verändert worden waren. Letztere wurden dann jedesmal vor dem neuen
 Gebrauch mit Chromsäurelösung von dem an den Gefäßwänden ge-
 bliebenen braunschwarzen Belag gereinigt.

Bei Betrachtung der in Fig. 1. dargestellten Versuchsergebnisse
 sieht man ein ganz überraschendes Resultat. Trotz gleicher Versuchs-
 bedingungen ordnen sich die Versuche in zwei streng von einander zu-
 scheidende dx/dt-Kurven A und B, ohne dass man von vornherein sagen
 kann, aus welchen Gründen bei den einzelnen Versuchen die Punkte die-
 in eine oder die andere Kurve fielen. Es handelt sich also hierüber
 nicht um allgemein sicher reproduzierbare Versuche, sondern lediglich
 um zwei Reaktionsmöglichkeiten, von denen nach Umständen die eine
 oder die andere eintritt, ohne dass man es in der Hand hat, die
 eine oder die andere willkürlich zu erzwingen.

Das Bild der Erscheinungen ist ein ganz gleiches, wenn man die
 Versuche unter sonst gleichen Umständen in 2.9 norm. HCl statt 2.13
 norm. H₂SO₄ durchführt. Die Versuchsergebnisse fallen entweder in
 die Kurve A oder B (siehe die Punkte in Fig. 1 und die Werte der
 Tabelle II des experimentellen Teiles).

Da wir für beide Lösungen praktisch annähernd gleiche Wasser-
 stoffkonzentration annehmen können, dürfen wir schließen, dass
 die spezifische Natur der Säure, also ihr Anion, für den gesamten
 Reaktionskomplex ohne Bedeutung ist, sondern dass dieser viel-
 mehr bedingt wird durch die Wasserstoffionen und deren Konzentration.

Betrachten wir nun den Typus der beiden Kurven A und B.
 Nach dem eingangs Gesagten war anzunehmen, dass die Kurvenbildung
 aus Abhängigkeit in wässriger Lösung, also einem starken Wasserüber-
 schuss, den Gesetzen einer Reaktion erster Ordnung gehorchen würde,
 wobei die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wasserstoffionen-
 konzentration sein würde.

Die Kurve A zeigt einen für autokatalytische Vorgänge typischen
 Verlauf. Ich habe daher die dieser Kurve entsprechenden Versuche an

der Formel

Fälle schied $dx/dt = (k_1 + k_2 x) (a - x)$ Menge Furfurol ge-
geprüft. In integrierter Form lautet diese: $\ln \frac{a(k_2 x + k_1)}{k_1(a - x)} = t$.

Setzen wir für

$$k_2 = \frac{k_1}{a - 2x_m}$$

und für

$$a - 2x_m = R,$$

wo x_m die Menge des dem Wendepunkt der Kurve entsprechenden Umsatzes
(Niederschlages) bedeutet, wird

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{R}{2a - 2x_m} \ln \frac{a}{R} (x - R)(a - x). \quad (1)$$

Für die besprochenen Versuche hat x_m den Wert 360 mg (• Punkt W in
Fig. 1).

Wie aus den Tabellen I und II zu sehen ist, lassen sich die Ver-
suche der Kurve A - bis auf die kleinen Werte von t , die also dem An-
fang der Reaktion entsprechenden - ziemlich befriedigend durch die For-
mel (1) ausdrücken. Es scheint also bezüglich der Versuche der Kurve A
ein ziemlich reiner autokatalytischer Vorgang erster Ordnung vorzulie-
gen.

Bei Anwendung der Formel erster Ordnung auf die Kurve B

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (2)$$

wo a wie oben in Formel (1) die Anfangskonzentration der Arabinose be-
deutet, die, ausgedrückt in Milligramm des Furfurol-Semioxamazidnieder-
schlages, 955 beträgt - ergab sich, dass die Werte von k im Verlauf der
Reaktion ziemlich stark abnehmen. Es kann sich also bezüglich der in
die Kurve B fallenden Versuche keinesfalls um eine Reaktion erster
Ordnung handeln. Die Abnahme der Konstanten ist wahrscheinlich auf den
Verlaufeiner Nebenreaktion zurückzuführen. Infolge der längeren Reaktions-
dauer bei verhältnismässig hoher Temperatur und gleichzeitiger hoher
Säurekonzentration dürften eben Arabinose oder Furfurol oder beide
gleichzeitig eine weitergehende Zersetzung in nicht fassbare Zersetzungs-

Falls schließlich nur ein Drittel derjenigen Menge Furfural ge-
bildet zu werden scheint, die der ursprünglich vorhandenen Menge
Arabinoxylar entspricht.

Dieses Ergebnis steht natürlich durchaus nicht im Widerspruch
mit der Tatsache der Durchführbarkeit einer exakten quantitativen
Fenestration durch quantitative Überführung in Furfural vermit-
tels Destillation im zirka 15 prozentigen Salzsäure. Denn bei diesem
Vorgang wird das im ersten Moment gebildete Furfural durch Abdes-
tillieren entfernt, durch Gleichgewichtsverschiebung mit konstanter
Anfangsgeschwindigkeit gearbeitet, der gesamte Vorgang beschleunigt
und in verhältnismäßig kurzer Zeit zu Ende geführt. Bei mehreren
Versuchen dagegen bleibt das gebildete Furfural im Reaktionsgemisch
und die Reaktionszeiten sind enorm viel größer.

Um den einen oder den anderen der beiden erwähnten Kataly-
toren in ihrer Wirksamkeit zu lassen, wurden einige Versuche ange-
stellt, bei denen kleinere oder größere Mengen der bei den oben
beschriebenen Versuchen sich bildenden braunen bis schwarzen,
festen Reaktionsprodukte unter sonst gleichen Versuchsbedingungen
anwesend waren, da in diesen das Vorhandensein der erwähnten Kataly-
satoren vermutet wurde. Zu diesem Zweck wurden die Rückstände der
Abdestillation von Furfural von mehreren Versuchen gesammelt, am
Wasserdampf eingedampft - in der Natur der Sache lag es, dass die-
selben neutral waren, indem vor der Abdestillation das zur Zeit
gebildete Furfural die Reaktionsmischung neutralisiert worden
musste - und von dem gewonnenen Pulver dem Reaktionsgemisch etwas
von vornherein zugesetzt (Tabelle IV und Fig. 1, Versuch 8).
Andersseits wurde zu einem neuen Versuch eine Glasphiole verwendet,
die von einem früheren Versuche her mit einem braunen Belag an den
Gefäßwänden behaftet war und statt der sonst angewendeten Salzi-
gung mit Chromschwefelsäure, mit Wasser ausgegült und gestookt

produkte erleiden. Das Hervortreten solcher Nebenreaktionen, also damit das Eintreten des der Kurve B entsprechenden totalen Reaktionsverlaufes, dürfte der Wirkung eines sich während der Reaktion unter Umständen bildenden Katalysators bedingt sein (Katalysator B).

Was nun den Eintritt des der Kurve A entsprechenden Reaktionsverlaufes anlangt, war die Annahme naheliegend, dass hier, indem der erwähnte Katalysator B hier nicht in Wirksamkeit tritt (nicht oder nur in untergeordnetem Masse gebildet wird), das gebildete Furfurol selbst der Beschleuniger ist. Einschlägige Versuche (Tabelle III), bei denen dem Reaktionsgemisch von vornherein eine bestimmte Furfurolmenge zugesetzt war, ergaben jedoch, dass diese Vermutung nicht zutreffen kann. Denn die bei diesen Versuchen zu verschiedenen Zeiten neugebildeten Mengen Furfurol sind nicht grösser als den Werten der Kurve A entspricht, sondern geradezu kleiner und entsprechen mehr oder minder den Punkten der Kurve B (Versuche F der Fig. 1).

Es ^{er}supponiert also bei diesen Versuchen wieder die Wirksamkeit des Katalysators B.

Da sich die der Kurve A entsprechenden Versuchsergebnisse aber in einiger Annäherung durch die Formel (1) ausdrücken lassen, ist anzunehmen, dass sich während der Reaktion proportional der gebildeten Menge Furfurol ein Beschleuniger bildet (Katalysator A), der den Kurvenverlauf A bedingt.

Zusammenfassend lassen sich also die bisher besprochenen Versuchsergebnisse etwa folgendermassen deuten:

1. Bei 95° kann in Arabinoselösungen höherer Wasserstoffionen - konzentration sich je nach Umständen, die jedoch nicht regelbar sind, im Verlaufe der Reaktion entweder ein positiver Katalysator A bilden, der die Furfurolbildung also autokatalytisch beschleunigt, oder ein Katalysator B, der Nebenreaktionen beschleunigt, die zur Zersetzung der reagierenden Stoffe führen, so dass im letzteren

der Formel

$$dx/dt = (k_1 x + k_2 x) (a - x)$$

geprüft. In integrierter Form lautet diese:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{a(k_1 x + k_2)}{k_1(a - x)}$$

Setzen wir für

$$k_2 = a - 2x_m = R,$$

und für

$$a - 2x_m = R,$$

wo x_m die Menge des dem Wendepunkt der Kurve entsprechenden Umsatzes

(Niederachse) bedeutet, wird

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - 2x_m} \quad (1)$$

Für die beschriebenen Versuche hat x_m den Wert 380 mg (• Punkt W in

Fig. 1).

Wie aus den Tabellen I und II zu sehen ist, lassen sich die Ver-

suche der Kurve A - die auf die kleinen Werte von t , die also dem An-

fang der Reaktion entsprechen - ziemlich befriedigend durch die For-

mel (1) ausdrücken. Es scheint also bezüglich der Versuche der Kurve A

ein ziemlich reiner autokatalytischer Vorgang erster Ordnung vorzulie-

gen.

Bei Anwendung der Formel erster Ordnung auf die Kurve B

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (2)$$

-wo a wie oben in Formel (1) die Anfangskonzentration der Arabinose be-

deutet, die, ausgedrückt in Milligramm des Furfural-Semioxamsäureester-

schlages, 955 beträgt - ergibt sich, dass die Werte von k im Verlauf der

Reaktion ziemlich stark abnehmen. Es kann sich also bezüglich der in

der Kurve B fallenden Versuche keinesfalls um eine Reaktion erster

Ordnung handeln. Die Abnahme der Konstanten ist wahrscheinlich auf den

Verlauf einer Nebenreaktion zurückzuführen. Infolge der längeren Reaktions-

dauer bei verhältnismäßig hoher Temperatur und gleichzeitiger hoher

Säurekonzentration dürften eben Arabinose oder Furfural oder beide

gleichzeitig eine weitergehende Zersetzung in nicht färbbare Verbindungen

Falle schliesslich nur ein Drittel derjenigen Menge Furfurol gebildet zu werden scheint, die der ursprünglich vorhandenen Menge Arabinose entspricht.

Dieses Ergebnis steht natürlich durchaus nicht in Widerspruch mit der Tatsache der Durchführbarkeit einer exakten quantitativen Pentosebestimmung durch quantitative Ueberführung in Furfurol mittels Destillation in zirka 12 prozentiger Salzsäure. Denn bei diesem Vorgang wird das im ersten Moment gebildete Furfurol durch Abdestillieren entfernt, durch Gleichgewichtsstörung mit konstanter Anfangsgeschwindigkeit gearbeitet, der gesamte Vorgang beschleunigt und in verhältnismässig kurzer Zeit zu Ende geführt. Bei meinen Versuchen dagegen bleibt das gebildete Furfurol im Reaktionsgemisch und die Reaktionszeiten sind enorm viel grössere.

Um den einen oder den anderen der beiden erwähnten Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit zu fassen, wurden einige Versuche angestellt, bei denen kleinere oder grössere Mengen der bei den oben beschriebenen Versuchen sich bildenden braunen bis schwarzen, festen Reaktionsprodukte unter sonst gleichen Versuchsbedingungen anwesend waren, da in diesen das Vorhandensein der erwähnten Katalysatoren vermutet wurde. Zu diesem Zwecke wurden die Rückstände der Abdestillation von Furfurol von mehreren Versuchen gesammelt, am Wasserbad eingedampft - in der Natur der Sache lag es, dass dieselben neutral waren, indem vor der Abdestillation das zur Zeit gebildete Furfurols die Reaktionsflüssigkeit neutralisiert werden musste - und von dem gewonnenen Pulver dem Reaktionsgemisch etwas von vornherein zugesetzt (Tabelle IV und Fig. 1, Versuch S). Andererseits wurde zu einem neuen Versuch eine Glasphiole verwendet, die von einem früheren Versuche her mit einem braunen Belag an den Gefässwänden behaftet war und statt der sonst angewendeten Reinigung mit Chromatschwefelsäure, mit Wasser ausgespült und getrocknet

Produkte erleiden. Das Hervortreten solcher Nebenreaktionen, also damit das Eintreten des der Kurve B entsprechenden totalen Reaktionsverlaufes, dürfte der Wirkung eines sich während der Reaktion unter Umständen bildenden Katalysators bedingt sein (Katalysator B).

Was nun den Eintritt des der Kurve A entsprechenden Reaktionsverlaufes anlangt, war die Annahme naheliegend, dass hier, indem der erwähnte Katalysator B hier nicht in Wirksamkeit tritt (nicht oder nur in untergeordneter Masse gebildet wird), das gebildete Furfural selbst der Beschleuniger ist. Einmalige Versuche (Tabelle III), bei denen dem Reaktionsgemisch von vornherein eine bestimmte Furfuralmenge zugesetzt war, ergaben jedoch, dass diese Vermutung nicht zutreffen kann. Denn die bei diesen Versuchen an verschiedenen Zeiten neugebildeten Mengen Furfural sind nicht größer als den Werten der Kurve A entspricht, sondern geradezu kleiner und entsprechen mehr oder minder den Punkten der Kurve B (Versuche 7 der Fig. 1).

Es supponiert also bei diesen Versuchen wieder die Wirksamkeit des Katalysators B. Da sich die der Kurve A entsprechenden Versuchsergebnisse aber in einiger Annäherung durch die Formel (1) ausdrücken lassen, ist anzunehmen, dass sich während der Reaktion proportional der gebildeten Menge Furfural ein beschleunigender Katalysator A bildet, der den Kurvenverlauf A bedingt.

Zusammenfassend lassen sich also die bisher besprochenen Versuchsergebnisse etwa folgendermaßen deuten:

1. Bei 90° kann in Arabinoselösungen höherer Wasserkonzentration sich je nach Umständen, die jedoch nicht regelbar sind, im Verlaufe der Reaktion entweder ein positiver Katalysator A bilden, der die Furfuralbildung also autocatalytisch beschleunigt, oder ein Katalysator B, der Nebenreaktionen beschleunigt, die zur Zersetzung der reagierenden Stoffe führen, so dass im letzteren

worden war (Tabelle IV und Fig. 1, Versuch H).

Von allen diesen Versuchen fiel aber keiner, wie aus Fig. 1 zu sehen ist, in die autokatalytische Kurve A, sondern alle nahe in die Kurve B.

Es war also auf diese Weise nicht möglich, die Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit zu fassen. Möglicherweise sind sie saurer Natur und werden durch die oben erwähnte Neutralisation unwirksam gemacht.

Die analogen Versuche der Furfurolbildung aus Arabinose in wässriger Lösung bei 95° in 1.57 norm., beziehungsweise

Fig. 2

0.313 norm. Schwefelsäure (Tabellen V und VI) sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Man sieht, dass auch bei den Versuchen in 1.57 norm. H_2SO_4 sich die einzelnen Werte von x sich in zwei scharf voneinander getrennte Kurven A und B ordnen lassen, von denen die obere A wieder dem Charakter einer autokatalytischen Reaktion zu entsprechen scheint. Doch sind, wie Tabelle V zeigt, die Werte von k, berechnet nach Formel (1), durchaus nicht konstant. Dagegen lassen sich die der Kurve B angehörigen Versuche gut durch die Formel (2) für eine Reaktion erster Ordnung darstellen.

Während bei den Versuchen mit 3.13 norm. Säure die Kurve B einem Endumsatz zustrebt, der nur etwa einem Drittel der maximal

worden war (Tabelle IV und Fig. 1, Versuch H).
 Von allen diesen Versuchen lief aber keiner, wie aus Fig. 1
 zu sehen ist, in die autokatalytische Kurve A, sondern alle nahe
 in die Kurve B. Es war also auf diese Weise nicht möglich, die Katalysatoren
 in ihrer Wirksamkeit zu lassen. Möglicherweise sind die ersten Ver-
 suche und werden durch die oben erwähnte Neutralisation unwirksam ge-
 macht.
 Die analogen Versuche der Furfurpolbildung aus Arabinoxen in
 wässriger Lösung bei 25° in 1.57 norm., beziehungsweise

Fig. 2

Fig. 3

0.313 norm. Schwefelsäure (Tabelle V und VI) sind in Fig. 2
 graphisch dargestellt. Man sieht, dass auch bei den Versuchen in
 1.57 norm. H₂SO₄ sich die einzelnen Werte von x sich in zwei
 scharf voneinander getrennte Kurven A und B ordnen lassen, von denen
 die obere A wieder den Charakter einer autokatalytischen Reaktion
 zu entsprechen scheint. Doch sind, wie Tabelle V zeigt, die Werte
 von k, berechnet nach Formel (1), durchaus nicht konstant. Dagegen
 lassen sich die der Kurve B angehörigen Versuche gut durch die
 Formel (2) für eine Reaktion erster Ordnung darstellen.
 Während bei den Versuchen mit 0.313 norm. H₂SO₄ die Kurve B
 einem Endumsatz zustrebt, der nur etwa einem Drittel der maximal

8

bildbaren Menge Furfurol entspricht (infolge der oben erwähnten, weitgehende Zersetzung bedingenden Nebenreaktionen), deutet der Verlauf der Kurve B in 1.57 norm. Säure die Möglichkeit der Erreichung eines Endzustandes an, bei dem praktisch die gesamte mögliche Menge Furfurol gebildet wird, ebenso wie es der Fall ist beim Eintreten des Reaktionsverlaufes nach Kurve A, sowohl in 3.13 norm. als 1.57 norm. Schwefelsäure. Das heisst: Herabminderung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Hälfte drückt die erwähnten Nebenreaktionen, beziehungsweise die Bildung des dieselben bedingenden Katalysator auf ein Minimum herab, wenigstens innerhalb des von uns untersuchten Umsatzbereiches.¹

Eine weitere Folge dieser Erscheinung ist das Näherücken der Kurve B an die Kurve A. Es macht mir aber den Eindruck, als ob auch andererseits die Kurve A herabgedrückt erscheint, d.h. im Sinne obiger Darlegungen, als wenn auch die Bildung des katalytischen Beschleunigers A der Furfurolbildung in schwächer saurer Lösung nicht so stark in den Vordergrund treten würde.

Auch die Tatsache, dass sich die Werte der Kurve A für 1.57 norm. Säure nicht durch die Formel (1) gut ausdrücken lassen, sprechen dafür, dass die Kurve A keine rein autokatalytisch ist.

Es scheint also bei der geringeren Säurekonzentration auch die Neigung zur Bildung des Katalysators A eine geringere zu sein und auch wenn er gebildet wird, sich der durch ihn beschleunigten Reaktion die einfache Reaktion erster Ordnung nebenszulagern.

Es dürfte also aller Wahrscheinlichkeit nach die von vornherein vermutete Proportionalität zwischen der Wasserstoffionen-

¹ Eine zeitlich weitergehende Verfolgung der Reaktion in 1.57 norm. H_2SO_4 unterblieb wegen der hierzu nötigen allzu langen Reaktionszeiten über 500^h.

bildbare Menge Furfural entspricht (infolge der oben erwähnten, weitgehende Zersetzung bedingenden Nebenreaktionen), deutet der Verlauf der Kurve B in 1.5% norm. Säure die Möglichkeit der Er-

zeugung eines Endzustandes an, bei dem praktisch die gesamte mögliche Menge Furfural gebildet wird, ebenso wie es der Fall ist beim Eintreten des Reaktionsverlaufes nach Kurve A, sowohl in 3.15% norm. als 1.5% norm. Schwefelsäure. Das heisst: Herabminderung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Hälfte der erwünschten Nebenreaktionen, beziehungsweise die Bildung des dieselben bedingenden Katalysators auf ein Minimum herab, wenigstens innerhalb des von uns untersuchten Umsatzbereiches.

Eine weitere Folge dieser Erscheinung ist das Nebeneinander der Kurve B an die Kurve A. Es macht mir aber der Eindruck, als ob auch andererseits die Kurve A herabgedrückt erscheint, d.h. im Sinne obiger Darlegungen, als wenn auch die Bildung des katalytischen Beschleunigers A der Furfuralbildung in schwächerer Säure Lösung nicht so stark in den Vordergrund treten würde.

Auch die Tatsache, dass sich die Werte der Kurve A für 1.5% norm. Säure nicht durch die Formel (1) gut ausdrücken lassen, sprechen dafür, dass die Kurve A keine rein autokatalytisch ist. Es scheint also bei der geringeren Säurekonzentration auch die Neigung zur Bildung des Katalysators A eine geringere zu sein und auch wenn er gebildet wird, sich der durch ihn beschleunigten Reaktion die einische Reaktion erster Ordnung nebensächlich.

1. Eine zeitlich weitergehende Verfolgung der Reaktion in 1.5% norm. H₂SO₄ unterließ wegen der hierzu nötigen allzu langen Reaktionszeiten über 300^h.

Zusammenfassend darf über diese Versuche also gesagt werden, dass mit sinkender Säurekonzentration die beiden verschiedenen Kurven A und B immer näher aneinanderzurücken scheinen, um schliesslich in eine einzige, einer Reaktion erster Ordnung entsprechende Kurve zusammenzufallen.

Zwei bei der geringeren Säurekonzentration von 0.313 - norm. angestellte Versuche zeigen denn in der Tat auch gute Konstanz für einen Reaktionsverlauf erster Ordnung (Tabelle VI). Weitere Versuche in dieser Reihe unterblieben wegen der hierzu nötigen allzu langen Versuchsdauer. Denn mit sinkender Säurekonzentration nimmt die Geschwindigkeit der Furfurolbildung ganz allgemein ab. Vergleicht man beispielsweise die der Kurve B bei 3.13 norm. und 1.57 norm. Säure und der Kurve C bei 0.313 norm. Säure, beziehungsweise die der Kurven A bei 3.13 norm. und 1.57 norm. Säure gleicher Zeiten, z.B. in 100 Stunden entsprechenden Umsätze x

	Kurve B	Kurve A
	x	
Säure 3.13 norm.....	170 mg	855 mg
" 1.57 norm.....	110	130
" 0.313 norm.....	33 mg	
	Kurve C	

so sieht man deutlich, dass für beide Kurventypen die Herabminderung der Wasserstoffionenkonzentration eine symbath gehende Herabminderung der Menge gebildeten Furfurols zur Folge hat.

Es dürfte also aller Wahrscheinlichkeit nach die von vorn-herin vermutete Proportionalität zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und der Geschwindigkeit der Furfurolbildung vorliegen, die aber durch die oben beschriebenen, gleichfalls von der Wasserstoffionenkonzentration abhängigen Nebenreaktionen, ihrerseits be-

das Zusammenfassen darf über diese Versuche also gesagt werden, dass

3. mit einkender SSurekonzentration die beiden verschiedenen Kurven A und B immer näher aneinanderzurücken scheinen, um schließlich in eine einzige, einer Reaktion erster Ordnung entsprechende Kurve zusammenzufallen.

Zweit bei der geringeren SSurekonzentration von 0.313 - norm. angestellte Versuche zeigen dann in der Tat auch gute Konstanz für einen Reaktionsverlauf erster Ordnung (Tabelle VI). Weitere Versuche in dieser Reihe unterblieben wegen der hierzu nötigen langen Versuchsdauer. Denn mit einkender SSurekonzentration nimmt die Geschwindigkeit der Furfuralbildung ganz allgemein ab. Ver-

gleichet man beispielsweise die der Kurve B bei 3.13 norm. und 1.57 norm. SSure und der Kurve C bei 0.313 norm. SSure, beziehungsweise die der Kurven A bei 3.13 norm. und 1.57 norm. SSure, gleicher Zeiten, z.B. in 100 Stunden entsprechenden Umsätze x

	Kurve A	Kurve B	x
SSure 3.13 norm.	170 mg	885 mg	
SSure 1.57 norm.	110 mg	130 mg	
SSure 0.313 norm.	33 mg		
	Kurve C		

so sieht man deutlich, dass für beide Kurventypen die Herabsetzung der Wassersstoffionkonzentration eine symmetrisch gehende Herabsetzung der Menge gebildeten Furfurals zur Folge hat.

Es dürfte also aller Wahrscheinlichkeit nach die von vornherein vermutete Proportionalität zwischen der Wassersstoffionkonzentration und der Geschwindigkeit der Furfuralbildung vorliegen, die aber durch die oben beschriebenen, gleichfalls von dem Wassersstoffionkonzentration abhängigen Nebenreaktionen, inwieweit be-

dingt durch die Bildung der Katalysatoren A oder B, mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen in steigendem Masse verwischt wird.

Experimenteller Teil.

Zur Ausführung der beschriebenen Versuche wurden je 5 cm³ einer 1.054 molekularen Arabinoselösung, enthaltend 79 mg Arabinose, in Glasphiolen mit ausgezogener Spitze gebracht und dem je 10 cm³ 4.70 norm. ^{beziehungsweise 4.43 norm. H₂SO₄} H₂ SO₄, beziehungsweise je 5 cm³ 4.70 norm. H₂ SO₄ und 5 cm³ Wasser, beziehungsweise je 1 cm³ 4.70 norm. H₂ SO₄ und 9 cm³ Wasser zugegeben und die Glasphiolen zugeschmolzen. Man erhält so Reaktionsflüssigkeiten, die in Bezug auf Arabinose 0.35 molekular waren, in Bezug auf Schwefelsäure 3.13, 1.57 beziehungsweise 0.313 normal, in bezug auf Salzsäure 2.9 normal.

Die so vorbereiteten Glasphiolen wurden nun in Thermostaten bei 95° verschieden lange Zeit erwärmt, etwa eine Viertelstunde an der Luft abkühlen gelassen. Nach dem Absprengen der Spitze wurde die Reaktionsflüssigkeit in Rundkolben gespült und nun mit NaOH neutralisiert, um eine nachträgliche Bildung von Furfurol aus Arabinose während der nun folgenden Destillation zu verhindern.

Vorversuche hatten ergeben, dass alles Furfurol bei der Destillation übergeht, wenn etwa zwei Drittel der Flüssigkeit überdestilliert wurden. Es wurde also stets auf ein so kleines Volumen eingeeengt, bis der Rest im Kolben stark zu stossen anfang. Man konnte dann sicher sein, dass alles Furfurol in der Tat übergegangen war. In die überdestillierte Furfurolösung und den Spülwässern aus dem Kühler wurde das Furfurol nun nach K e r p und U n g e r¹ mit Semioxamazid NH₂ CO.CO. NH NH₂ in ungefähr 0.5 molarer Lösung bei 30° bis 40° gefällt. Nach 24stündigem Stehen (bei stark verdünnten Furfurolösungen nach zwei- bis dreitägigem Stehen) wurde das ge-

¹ Ber., 30, 585, 1897

dingt durch die Bildung der Katalysatoren A oder B, mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen in steigendem Masse vermischt wird.

Experimenteller Teil

Zur Ausführung der beschriebenen Versuche wurden je 5 cm³ einer 1.034 molaren Arbinosäure, enthaltend 75 mg Arbinose, in Glasphiole mit ausgezogener Spitze abgemessen und dem je 10 cm³ 4.70 norm. H₂SO₄, beziehungsweise je 5 cm³ 4.70 norm. H₂SO₄ und 5 cm³ Wasser, beziehungsweise je 1 cm³ 4.70 norm. H₂SO₄ und 9 cm³ Wasser zugegeben und die Glasphiole zugeschmolzen. Man erhält so Reaktionsmischungen, die in Bezug auf Arbinose 0.35 molark waren, in Bezug auf Schwefelsäure 3.13, 1.57 beziehungsweise 0.313 normal, in Bezug auf Salzsäure 3.9 normal.

Die so vorbereiteten Glasphiole wurden nun in Thermostaten bei 25° verschieden lange Zeit erwärmt, etwa eine Viertelstunde an der Luft abkühlen gelassen. Nach dem Abkühlen der Spitze wurde die Reaktionsmischung in Rundkolben gespült und nun mit NaOH neutralisiert, um eine nachträgliche Bildung von Furfur aus Arbinose während der nun folgenden Destillation zu verhindern.

Vorversuche hatten ergeben, dass alles Furfur bei der Destillation übergeht, wenn etwa zwei Drittel der Flüssigkeit überdestilliert wurden. Es wurde also stets auf ein so kleines Volumen eingedunstet, bis der Rest im Kolben stark zu stossen anfangt. Man konnte dann sicher sein, dass alles Furfur in der Tat übergegangen war. In die überdestillierte Furfurlösung und den Spülfassern aus dem Kolben wurde das Furfur nun nach K e r p und U n g e r mit Semioxamsäure NH₂COOH in ungefähr 0.5 molarer Lösung bei 30° bis 40° gefallt. Nach 24stündigem Stehen (bei stark verdünnten Furfurlösungen nach zwei- bis dreistündigem Stehen) wurde das ge-

18. 10. 1927

fällte Furfursemioxamazon auf ein gewogenes Filter gebracht, erst mit kaltem Wasser, sodann mit Alkohol und Aether gewaschen. Die alkoholischen und ätherischen Waschflüssigkeiten wurden in einer gewogenen Platinschale zur Trockene eingedunstet, der Niederschlag mit dem Filter dazu gegeben und nach Trocknung bei 110° durch 20 Minuten zur Wägung gebracht.

181 Teilen Furfursemioxamazon entsprechen 96 Teilen Furfurol. Da, wie erwähnt, jeder in Verwendung gebrachten Reaktionsflüssigkeit von 15 cm^3 ein Gehalt von 79 mg Arabinose entspricht, so würde im Falle vollständigen Umsatzes der Arabinose 955 mg Furfursemioxamazon erhalten werden. Dieser Zahl entspricht also auch die Anfangskonzentration a der Arabinose, beziehungsweise der Umsatz zur Zeit t_{∞} , im Falle vollständiger Reaktion.

Ich lasse nunmehr meine Versuchsergebnisse tabellarisch folgen. Die näheren Versuchsbedingungen sind dem Kopf jeder Tabelle ohne weiteres zu entnehmen.

T a b e l l e I.

Temperatur 95° .

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 cm^3 Arabinoselösung 1.054 molar + $10 \text{ cm}^3 \text{H}_2 \text{SO}_4$ 4.70 normal =
 15 cm^3 0.35 molare Arabinoselösung, beziehungsweise 3.13 norm.

$\text{H}_2 \text{SO}_4$

Zeit in Stunden	x^1	k nach Formel (2)	k nach Formel (1)
19.5	68	--	--
20.5	50	0.00114	--
43.1	90	0.00100	--
45.6	76	0.00097	--
56.8	447	--	0.0196
71.8	647	--	0.0157
93.0	160	0.00086	--
96.8	826	--	0.0112
120.0	925	--	0.0151
146.25	223	0.00083	--
200.25	255	0.00063	--

¹ Umsatz in Milligramm Furfursemioxamazon.

Die Furfuraloxazone auf ein gewisses Filter gebracht, erst mit kaltem Wasser, sodann mit Alkohol und Äther gewaschen. Die alkoholischen und ätherischen Löslichkeiten wurden in einer gewogenen Platinschale zur Trockne eingeblasen, der Rückstand mit dem Filter dazu gegeben und nach Trocknung bei 110° durch 30 Minuten zur Weisung gebracht.

181 Teilen Furfuraloxazone entsprechen 98 Teilen Furfural. Da, wie erwähnt, jeder in Verwendung gebrachten Reaktionsflüssigkeit von 15 cm ein Gehalt von 75 mg Arabinose entspricht, so wurde im Falle vollständigen Umsatzes der Arabinose 385 mg Furfuraloxazone erhalten werden. Dieser Gehalt entspricht also auch die Anfangskonzentration der Arabinose, beziehungsweise der Umsatz zur Zeit 0 im Falle vollständiger Reaktion.

Ich lasse nunmehr meine Versuchsergebnisse tabellarisch folgen. Die näheren Versuchsbedingungen sind dem Kopf jeder Tabelle ohne weiteres zu entnehmen.

Tabelle I.

Temperatur 25°.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

15 cm 0.35 molare Arabinose, beziehungsweise 3.15 norm. H₂SO₄ + 10 cm 0.35 molare H₂SO₄ 4.75 normal = 5 cm Arabinoselösung 1.054 molar + 10 cm H₂SO₄ 4.75 normal.

Zeit in Stunden	x ₁	k nach Formel (2)	k nach Formel (1)
18.5	88	--	--
20.5	50	0.0014	--
23.1	30	0.0010	--
25.8	78	0.00097	--
28.8	47	--	0.0146
31.8	247	--	0.0157
33.0	180	0.00088	--
38.8	328	--	0.012
130.0	925	--	0.0121
148.25	325	0.00083	--
200.25	325	0.00083	--

Tabelle II.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 cm³ Arabinoselösung 1.054 molar + 10 cm³ HCl 4.43 normal =

15 cm³ 0.35 molarer Arabinoselösung, beziehungsweise 2.9norm. HCl.

Zeit in Stunden	x ¹	k nach Formel (2)	k nach Formel (1)
21.1	90		
45.8	255		0.016170
103.0	172	0.00084	

Tabelle III.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

Lösung von 0.79 g Arabinose in 5 cm³ einer Furfurolösung vom

Gehalt von 0.313 g Furfurol + 10 cm³ H₂ SO₄ 4.70 normal.

Die Lösung ist bezüglich Arabinose 0.35 molar, bezüglich Schwefelsäure 3.13 normal und enthält Furfurol, das einer Menge von f = 59mg Furfursemioxamazon entspricht.

Zeit in Stunden	x + f	x
41.3	144mg	85
91.3	276	217

Tabelle IV.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 cm³ 1.054 molarer Arabinoselösung + 10 cm³ 4.70 norm. H₂ SO₄

a) in einer Phiole mit einem Beschlag brauner Reaktionsprodukte (Versuche H);

b) unter Zugabe braunschwarzer Zersetzungsprodukte (Versuche S).

¹Umsatz in mg Furfursemioxamazon

Table II.

Temperatur 35°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
 5 cm³ Arabinoxylung 1.054 molar + 10 cm³ HCl 4.43 normal =
 15 cm³ 0.35 molarer Arabinoxylung, beziehungsweise 2.5-molare HCl.

Zeit in Stunden	x ₁	k nach Formel (B)	k nach Formel (I)
21.1	90	--	--
45.8	255	--	0.0181
103.0	173	0.00084	--

Table III.

Temperatur 35° Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
 Lösung von 0.75 g Arabinoxyl in 5 cm³ einer Furfuryllösung von
 Gehalt von 0.313 g Furfuryl + 10 cm³ H₂SO₄ 4.70 normal.
 Die Lösung ist bezüglich Arabinoxyl 0.35 molar, bezüglich Schwefel-
 säure 3.13 normal und enthält Furfuryl, das einer Menge von 1 = 50mg
 Furfurylmasse entspricht.

Zeit in Stunden	x + 1	x
41.3	14mg	88
91.3	278	217

Table IV.

Temperatur 35°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
 5 cm³ 1.054 molarer Arabinoxylung + 10 cm³ 4.70 norm. H₂SO₄
 a) in einer Fiole mit einem Beschlag brauner Reaktionsprodukte
 (Versuche H);
 b) unter Zugabe braunschwarzer Zersetzungsprodukte (Versuche G).

druck in der Furfurylform

Versuch	Zeit in Stunden	x^1	k nach Formel (2)
a) H.....	42.0	73.5	0.00082
b) { S ₁ S ₂ S ₃	43.8	170.5	0.00076
	70.0	135.0	0.00095
	94.0	160.0	0.00085

T a b e l l e V.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 cm³ Arabinoselösung 1.054 molar + 5 cm³ H₂ SO₄ 4.70 normal +
 5 cm³ Wasser = 15 cm³ 0.35 molare Arabinoselösung, beziehungs-
 weise 1.57 norm. H₂ SO₄

Zeit in Stunden	x^1	k nach Formel (2)	k nach Formel (1)
71.8	77	0.00051	--
117.3	152	--	0.0092
163	177	0.00050	--
328.2	314	--	0.0044
232.8	471	--	0.0035
415	392	0.00055	--

T a b e l l e VI.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 cm³ Arabinoselösung 1.054 molar + 1 cm³ H₂ SO₄ 4.70 normal +
 9 cm³ Wasser = 15 cm³ 0.35 molare Arabinoselösung, beziehungsweise
 0.313 norm. H₂ SO₄

Zeit in Stunden	x^1	k nach Formel (2)
167.3	55	0.00015
334.1	110	0.00016

Universitäts-
Bibliothek
GRAZ

¹ Umsatz in Milligramm Furfursemioxamazon.

Versuch	Zeit in Stunden	x	k nach Formel (2)
a) H.....	43.0	73.5	0.00082
b) {	43.8	770.5	0.00075
c) {	70.0	155.0	0.00085
d) {	84.0	180.0	0.00085

Tabelle V.

Temperatur 25°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
 5 cm³ Arabinoxylsäure 1.054 molar + 5 cm³ H₂SO₄ 4.70 normal +
 5 cm³ Wasser = 15 cm³ 0.35 molar Arabinoxylsäure, beständig-
 weise 1.57 norm. H₂SO₄

Zeit in Stunden	x ₁	k nach Formel (2)	k nach Formel (1)
71.8	77	0.00081	--
117.8	152	--	0.0098
183	177	0.00080	--
328.2	314	--	0.0044
333.8	471	--	0.0035
415	393	0.00085	--

Tabelle VI.

Temperatur 25°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
 5 cm³ Arabinoxylsäure 1.054 molar + 1 cm³ H₂SO₄ 4.70 normal +
 9 cm³ Wasser = 15 cm³ 0.35 molar Arabinoxylsäure, beständig-
 weise 0.313 norm. H₂SO₄

Zeit in Stunden	x ₁	k nach Formel (2)
167.3	55	0.00015
354.1	110	0.00015

Year	1870	1880	1890
Population	1,000	1,500	2,000
Area (sq. miles)	100	150	200
Population per sq. mile	10	10	10

The following table shows the population of the county in the years 1870, 1880, and 1890. The population in 1870 was 1,000, in 1880 it was 1,500, and in 1890 it was 2,000. The area of the county is 100 square miles in 1870, 150 square miles in 1880, and 200 square miles in 1890. The population per square mile is 10 in 1870, 10 in 1880, and 10 in 1890.

Year	1870	1880	1890
Population	1,000	1,500	2,000
Area (sq. miles)	100	150	200
Population per sq. mile	10	10	10

The following table shows the population of the county in the years 1870, 1880, and 1890. The population in 1870 was 1,000, in 1880 it was 1,500, and in 1890 it was 2,000. The area of the county is 100 square miles in 1870, 150 square miles in 1880, and 200 square miles in 1890. The population per square mile is 10 in 1870, 10 in 1880, and 10 in 1890.

Year	1870	1880	1890
Population	1,000	1,500	2,000
Area (sq. miles)	100	150	200
Population per sq. mile	10	10	10

The following table shows the population of the county in the years 1870, 1880, and 1890. The population in 1870 was 1,000, in 1880 it was 1,500, and in 1890 it was 2,000. The area of the county is 100 square miles in 1870, 150 square miles in 1880, and 200 square miles in 1890. The population per square mile is 10 in 1870, 10 in 1880, and 10 in 1890.

+8M27175905