

in vielem Wasser auf. Die Analysen führen, unter dem oben erwähnten Vorbehalt, zu der Formel  $C_4H_3Cl_3O_2$ .

Theorie	Versuch
C = 25,33	25,32
H = 1,58	2,51
Cl = 56,20	56,30

Schliesslich sei es uns erlaubt, noch einmal auf einen Gegenstand zurückzukommen, der in letzter Zeit öfters zu Discussionen Veranlassung gegeben hat. Wir hatten in der oben citirten Untersuchung über Rohspiritus vorübergehend erwähnt, dass die von den Herren Paterno und Amato angegebene Bildung von Crotonaldehyd bei der Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Aldehyd nicht nach der Gleichung:



erfolge, sondern dass das Chloräthyliden dabei unverändert bleibe. Kurz darauf veröffentlichte Kekulé seine in derselben Richtung angestellten Versuche, deren Ergebniss mit unseren Angaben insofern nicht übereinstimmen, als danach bei dem Erhitzen von reinem Chloräthyliden mit Aldehyd auf  $140^\circ$  überhaupt kein Crotonaldehyd entstehen sollte. Wir haben in Folge dessen unsere Versuche wiederholt und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Digerirt man Chloräthyliden mit Aldehyd 12 Stunden lang bei  $130$ — $140^\circ$ , so erhält man jedesmal geringe Mengen von Crotonaldehyd, ohne dass nach der Reaction eine Spur Salzsäure nachzuweisen wäre. Zugleich ist häufig Metaldehyd in reichlicher Menge auskristallisirt, und es scheint alsdann die Menge des gebildeten Crotonaldehyds beträchtlicher zu sein. Steigert man die Temperatur auf  $180^\circ$ , so wird das Chloräthyliden zersetzt, nach der Reaction ist Salzsäure vorhanden und nun hat sich natürlich eine weit beträchtlichere Menge von Crotonaldehyd gebildet, aber es ist höchst wahrscheinlich, dass dann die Condensation des Aldehyds beim Crotonaldehyd nicht stehen bleibt. In zahlreichen Versuchen siedete der Röhreninhalt bis  $160^\circ$  und darüber. Wir haben diese Reaction nicht weiter verfolgt, weil Hr. Kekulé mit den Condensationsproducten des Aldehyds eingehend beschäftigt ist.

#### 114. Fr. Rüdorff: Ueber die Bestimmung des Eisessigs.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die zur Bestimmung des Essigs und besonders der hochconcentrirten Säure des s. g. Eisessigs gewöhnlich angewandte Methode: Titriren einer abgewogenen Menge durch Normalnatronlösung kann wegen des nicht scharf zu beobachtenden Ueberganges der zugesetzten Lackmustinktur aus Roth in Blau auf einen nur sehr geringen Grad von Genauigkeit Anspruch machen. Im Folgenden theile ich eine

andere Bestimmungsmethode mit, welche an Leichtigkeit der Ausführung und Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen möchte. Dieselbe besteht in der Bestimmung der Erstarrungstemperatur dieser Flüssigkeit.

Der im Handel vorkommende Eisessig ist durchweg mit Wasser verunreinigt, und um den Einfluss zu zeigen, welchen ein geringer Wassergehalt auf das Erstarren der Essigsäure ausübt, war es zunächst nöthig, mir von Wasser völlig freie Essigsäure zu verschaffen. Zu dem Ende wurde käuflicher Eisessig — dessen Erstarrungstemperatur bei verschiedenen Proben zwischen  $-7^{\circ}$  und  $+14^{\circ}$  lag — zum Erstarren gebracht und so lange in einem kühlen Raum stehen gelassen, bis etwa  $\frac{1}{4}$  der Flüssigkeit fest geworden war. Durch Umkehren des geöffneten Gefässes tropfte der flüssige Theil ab. Der fest gewordene Theil wurde wieder geschmolzen, abgekühlt, zum theilweisen Erstarren gebracht, das Flüssiggebliebene durch Abtropfen entfernt und mit dieser Operation so lange fortgefahren, bis die Erstarrungstemperatur der Flüssigkeit eine constante geworden war. Es stieg nämlich die Erstarrungstemperatur nach dem jedesmaligen Abtropfen, und folgende Zahlen mögen die Steigerung im Erstarrungspunkt bei einer so behandelten Probe (etwa 2 Pfd.) Eisessig veranschaulichen: 12,5, 15,1, 16,1, 16,4, 16,65, 16,7, 16,7, 16,7, 16,7 $^{\circ}$  C.

Es ist hierbei am zweckmässigsten, wenn man die Flüssigkeit, in welcher sich etwas feste Essigsäure ausgeschieden hat, während einer Nacht in einem Raume rubig stehen lässt, dessen Temperatur wenige Grade unter dem Erstarrungspunkt der Flüssigkeit liegt. Dann scheidet sich die Säure in blättrigen Massen aus, aus welchen das Flüssiggebliebene leichter abfließt, als wenn man die Flüssigkeit durch starkes Abkühlen rasch zu einer compacten Masse erstarren lässt. Das Abfließende ist eine wasserreichere Essigsäure, als das Zurückbleibende. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise erhaltenen Säure liegt also bei 16,7 $^{\circ}$  C. und der Siedepunkt derselben war unter normalem Luftdruck 117,8 $^{\circ}$  C. Dieselbe lässt sich bei langsamem Abkühlen bis auf die Temperatur von 10 bis 8 $^{\circ}$  bringen, ohne selbst beim Schütteln zu erstarren. Dieses erfolgt aber sofort, wenn man in die unter 16,7 $^{\circ}$  abgekühlte Flüssigkeit ein Körnchen der festen Säure wirft, wobei die Temperatur dann auf 16,7 $^{\circ}$  steigt. Bringt man die erstarrte Säure durch Eintauchen des Gefässes in Wasser von etwa 25 $^{\circ}$  zum langsamen Schmelzen, so zeigt das eingesenkte Thermometer so lange die Temperatur von 16,7 $^{\circ}$ , als noch eine beträchtliche Menge fester Substanz vorhanden ist, so dass also Schmelz- und Erstarrungspunkt bei ein und derselben Temperatur liegen.

Von dieser Essigsäure wurden 100 Gewichtstheile mit einer bestimmten Menge Wasser vermischt und der Erstarrungspunkt dieser Mischungen ermittelt. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden,

dass die Gemische zweier Flüssigkeiten nicht als solche erstarren, sondern dass nur der eine Bestandtheil, hier Essigsäure, fest wird, während das Wasser flüssig bleibt. Es verhält sich die wasserhaltige Essigsäure von hoher Concentration in dieser Beziehung ähnlich wie die Salzlösungen, aus welchen, wie ich früher\*) gezeigt habe, beim Gefrieren derselben nur Wasser erstarrt. Da aber durch das Festwerden einer grossen Menge Essigsäure das Verhältniss zwischen Wasser und Säure sich ändern würde, so ist bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes dafür zu sorgen, dass sich nur wenig Essigsäure ausscheidet. Dieses geschieht am sichersten dadurch, dass man die Flüssigkeit etwa 1° unter die annähernd bestimmte Erstarrungstemperatur abkühlt, durch Einwerfen eines Körnchens fester Säure und Umrühren mit einem empfindlichen Thermometer die Ausscheidung von Essigsäure bewirkt. Die Temperatur steigt dann bis zum Erstarrungspunkt der Mischung. Stellt man mit derselben Mischung mehrere Versuche hintereinander an, so erhält man Zahlen, welche unter sich um höchstens 0,1° abweichen. Die Resultate einiger Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

100 Gewichtsth. Essigsäure sind vermischt mit:	100 Gewichtsth. Mischung enthalten:	Erstarrungs- Temperatur.
0,0 Wasser	0,0 Wasser	+ 16,7° C.
0,5 -	0,497 -	15,65 -
1,0 -	0,990 -	14,8 -
1,5 -	1,477 -	14,0 -
2,0 -	1,961 -	13,25 -
3,0 -	2,912 -	11,95 -
4,0 -	3,846 -	10,5 -
5,0 -	4,761 -	9,4 -
6,0 -	5,660 -	8,2 -
7,0 -	6,542 -	7,1 -
8,0 -	7,407 -	6,25 -
9,0 -	8,257 -	5,3 -
10,0 -	9,090 -	4,3 -
11,0 -	9,910 -	3,6 -
12,0 -	10,774 -	2,7 -
15,0 -	13,043 -	- 0,2 -
18,0 -	15,324 -	2,6 -
21,0 -	17,355 -	5,1 -
24,0 -	19,354 -	7,4 -

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass man namentlich in der hochconcentrirten Essigsäure mit voller Sicherheit das Wasser bis auf

\*) Pogg. Ann. 116. Bd., 55. S.

$\frac{1}{10}$  pCt. bestimmen kann, eine Genauigkeit, welche sich wohl auf keine andere Weise erreichen lässt.

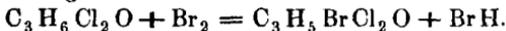
Wie Wasser wirken noch einige andere Substanzen erniedrigend auf den Erstarrungspunkt der Essigsäure ein, so z. B. Schwefelsäure, Alkohol und einige Salze, welche sich in der Säure auflösen. Aus einem Gemenge von 100 Theilen Essigsäure und 0,5 Theilen Schwefelsäure wird die Essigsäure bei  $16,4^{\circ}$ , von 100 Essigsäure und 1,8 Alkohol bei  $15,25^{\circ}$  fest. Die Wirkung des Wassers kann indessen durch einen Zusatz von Schwefelsäure zum Theil wieder aufgehoben werden. Setzt man zu 100 Theilen Essigsäure 10 Theile Wasser, so scheidet sich bei  $4,3^{\circ}$  Essigsäure aus, fügt man hierzu 2 Theile Schwefelsäure, so findet das Erstarren bei  $5,8^{\circ}$  und aus einer Mischung von 100 Theilen Essigsäure, 10 Theilen Wasser und 20 Theilen Schwefelsäure bei  $10,7^{\circ}$  statt.

Das Erstarren der reinen Essigsäure lässt sich selbst im Sommer mit voller Sicherheit zeigen. Man kühlt dieselbe durch Einstellen in kaltes Wasser bis etwa  $10$  oder  $12^{\circ}$  ab, wirft ein Stückchen fester Säure hinein und schüttelt. Die Flüssigkeit erstarrt sofort. Die kleine Menge der festen Säure verschafft man sich sehr leicht, wenn man einige Tropfen der flüssigen Säure in ein Reagensglas bringt und mit demselben eine Mischung von kaltem Wasser mit Salmiak, salpetersaurem Ammon oder Rhodankalium umrührt. Die hierbei entstehende niedrige Temperatur bringt die Säure unfehlbar zum Erstarren.

### 115. L. Carius: Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin.

(Eingegangen am 16. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Als Produkt dieser Reaction habe ich früher\*) eine Flüssigkeit erhalten, die nach ihrem Chlor- und Bromgehalt die Zusammensetzung  $C_3H_5BrCl_2O$  besass, so dass die Reaction in Uebereinstimmung mit der relativen Menge des Produktes sein würde:



Eine weitere Reinigung liessen die mir bekannten Eigenschaften nicht zu; als sich daher später durch die Versuche von Wolff und von Claus (ibid. 146, 244) zeigte, dass dem durch Zersetzung dieses Körpers mit Bariumhydrat erhaltenen rohen Propylphycit stets Säuren beigemischt seien, sprach ich die Vermuthung (ibid. 147, 120) aus, dass, unter Umständen wenigstens, die Reaction von Brom auf Dichlorhydrin complicirter verlaufe und die dann entstehenden weiteren Produkte die Veranlassung zur Bildung jener Säuren geben möchten,

\*) Liebig's Annalen 134, 76.