

wird. Bei höherem Druck überhitzter Wasserdampf möchte in vielen Fällen sich als zweckmässig erweisen. So z. B. geht Anthrachinon bei 100° mit Wasserdämpfen im constanten Mengenverhältniss von 0.20 Gr. Anthrachinon auf 100 Gr. Wasser über. Die Dampfspannung desselben ist aber zu gering, um sich anderweitig genau genug bestimmen zu lassen. Sie berechnet sich gerade nach dem erwähnten Mengenverhältniss und dem schon bekannten Molekulargewicht unter Anwendung der Gleichung 1 zu 0.13 Mm. Es müsste also für Anthrachinon und ihm in fraglicher Hinsicht ähnliche Körper eine höhere Temperatur erzeugt werden. In anderen Fällen, wie etwa bei Alizarin, wäre Sublimation im Quecksilberdampf, gebotenen Falls bei erniedrigtem Druck, zu erproben. Voraussichtlich lassen sich auch im Gasstrom betreffende Bestimmungen ausführen, wenn ebenfalls auf vollständige Sättigung des angewandten und zu messenden Gases mit dem fraglichen Körper bei geeigneter Temperatur Bedacht genommen wird.

In angedeuteter Richtung gedenke ich weitere Versuche anzustellen, insbesondere zur Ausfüllung noch vorhandener Lücken in der Molekulargewichtsbestimmung. Ferner beabsichtige ich die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens für Ermittlung der Abhängigkeit der molekularen Constitution der Dämpfe von der Temperatur zu prüfen, z. B. für Schwefel oder für Essigsäure, deren abnorme Dampfdichte, wie ich<sup>1)</sup> früher nachgewiesen habe, durch die Beimengung complicirterer Essigsäuremoleküle mitbewirkt wird. Vorversuche mit Quecksilber, dessen Gasmolekül wenigstens bei den bis jetzt angewandten höheren Temperaturen einatomig ist, deuten auf die Möglichkeit der Ermittlung seines Moleküls bei niederen Temperaturen.

Ueberhaupt liegt die Bedeutung des durch die eingangs angeführten Untersuchungen über Destillation mit Wasser nicht mischbarer Körper durch eingeleiteten Wasserdampf angebahnten und hier näher dargelegten Verfahrens der Molekulargewichtsbestimmung vorwiegend darin, dass es da einzutreten verspricht, wo die bekannten Methoden im Stich lassen.

Giessen, 4. December 1877.

---

**538. Carl Hell u. O. Mühlhäuser: Ueber eine krystallisirte Verbindung des Broms mit Essigsäurehydrat — Essigsäuredibromid. —** (Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

Unter den chemischen Verbindungen, welche wegen den wichtigen theoretischen Folgerungen, die sich für die Affinitätslehre daran knüpfen, schon seit längerer Zeit das Interesse der Chemiker in immer

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 702.

höherem Grade erregen, nehmen diejenigen eine hervorragende Stelle ein, die durch directe Vereinigung scheinbar gesättigter Molekeln entstehen und die man daher als sogenannte „molekulare“ von den eigentlichen „atomistischen“ Verbindungen zu unterscheiden pflegt. Wenn nun auch in der richtigen Erwägung, dass beim Zustandekommen solcher meistens durch eine geringere Beständigkeit ausgezeichneten Additionsprodukte wohl dieselben chemischen Kräfte wie bei der Bildung der beständigeren wirksam sein werden, eine solche Unterscheidung am Ende nicht ganz gerechtfertigt erscheint und man deshalb immer mehr und mehr bestrebt ist, für viele derartigen Verbindungen oft durch Vermehrung der in den Atom angenommenen Valenzen eine atomistische Constitution zu begründen, so sind nichts desto weniger eine Reihe von Verbindungen bekannt, für welche, wenn man nicht auf zu gewagte Hypothesen gerathen will, die Aufstellung einer atomistischen Constitutionsformel unmöglich erscheint. Zu den letzteren gehören, abgesehen von den Verbindungen des Krystallwassers und ähnlichen, manche Verbindung der Halogene, von denen wir nur die interessante von Schützenberger erhaltene Verbindung des Broms mit Aether  $(C_4H_{10}O)_2Br_6$  anführen wollen.

Es ist uns nun gelungen, bei Versuchen, welche wir zur Feststellung der Bildungsverhältnisse der Monobromessigsäure anstellten, eine krystallisirte aus gleichen Molekulargewichten Brom und Essigsäure bestehende Verbindung zu erhalten, die wir gleichfalls zu Verbindungen der letzteren Kategorien zu rechnen geneigt sind, und die namentlich, was ihre Entstehungsart anbelangt, so viel des Interessanten und Räthselhaften darbietet, dass eine kurze Mittheilung unserer Versuche wohl am Platze sein dürfte.

Wir erhielten den neuen Körper zufällig, als wir einmal in Ermangelung von käuflichem Brom die Essigsäure mit einem Brom zusammenbrachten, welches in früheren Jahren im hiesigen Laboratorium aus Bromrückständen abgeschieden worden war. Da die Mischung mit der Essigsäure auffallend durchsichtig erschien, so wurde auf eine Verunreinigung des Broms geschlossen und bei näherer Untersuchung ergab sich denn auch, dass es stark mit Schwefelkohlenstoff versetzt war. Bei der Anwendung eines solchen Broms zeigte sich nun immer die auffallende Erscheinung, die wir bei Anwendung von reinem Brom niemals beobachten konnten, dass sich nach längerem Stehen in der Mischung lange, nadelförmige Krystalle zu bilden begannen, welche rasch zunahmen, bis beinahe die ganze Flüssigkeit darin verwandelt war. Auch als wir einen Theil der flüssigen Mischung der Destillation unterwarfen, wurde in der Kühlröhre die Abscheidung eines krystallisirten Körpers bemerkt und beim Erkalten erstarrte der Retorteninhalte zu einer aus dicken Prismen oder Tafeln bestehenden Krystallmasse. Trotz ihres verschiedenen Aussehens erwiesen sich die beider-

lei Krystalle gleich zusammengesetzt, und auch in ihren sonstigen Eigenschaften als identisch.

Zur näheren Untersuchung wurden sowohl die nadelförmigen, als auch die dicken, prismatischen Krystalle auf ein Filter gebracht und die Mutterlauge zum grössten Theil durch Absaugen entfernt, was wegen der ansserordentlichen Zerfliesslichkeit der Krystalle vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt vorgenommen werden muss. Nachdem die Krystalle durch längeres Verweilen in einem mit Aetzkalk gefüllten Exsiccator vollkommen getrocknet und von etwa noch anhängender Mutterlauge befreit waren, wurden sie analysirt, wobei sich ihre Zusammensetzung  $C_2 H_4 O_2 \cdot Br_2$  ergab, wie folgende Zahlen be- weisen.

	Gefunden wurden für nadelförmige Krystalle	für prismatische Krystalle	$C_2 H_4 O_2 \cdot Br_2$ verlangt
C	10.40	10.75	10.91
H	2.12	1.89	1.82
Br	73.22	72.84	72.72.

Ausserdem wurde noch die mit dem Brom verbundene Menge Essigsäure in der Weise ermittelt, dass man eine abgewogene Quantität der Krystalle durch Wasser zersetzte, das abgeschiedene Brom mit saurem schwefligsauren Natron entfärbte, den Ueberschuss der schwefligen Säure durch Digeriren mit etwas Bleioxvd und Bleihyperoxyd entfernte und nun das Ganze mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, so lange der Destillation unterwarf, als noch das Destillat merkbar sauer reagirte. Wir haben uns dabei durch Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung überzeugt, dass bei diesem Verfahren keine Spur von Bromwasserstoffsäure in das Destillat überging.

2.155 Gr. Substanz in dieser Weise behandelt, gaben Destillate, welche beim Titiren mit Normalnatronlauge folgende Anzahl von Cc. verbrauchten:

1.	Destillat (ca.	80 Cc.)	verbrauchten	2.5 Cc.
2.	-	- 50 -	-	1.3 -
3.	-	- 100 -	-	2.6 -
4.	-	- 100 -	-	1.9 -
5.	-	- 100 -	-	0.2 -
6.	-	fast bis zur Trockne	destillirt	0.2 -

im Ganzen verbraucht 9.2 Cc.,

was einer Menge von 0.552 Gr. Essigsäure entspricht, die obigen 2.155 Gr. enthalten berechnet 0.586 Gr. Essigsäure, eine Uebereinstimmung, die bei der dieser Methode stets anhaftenden Ungenauigkeit sicher als genügend angesehen werden darf. Wir haben uns ferner überzeugt, dass die Verbindung vollkommen frei von Schwefel ist, und dass somit der Schwefelkohlenstoff, wenn er auch eine nothwendige

Rolle bei der Bildung dieser Verbindung zu spielen scheint, sich doch nicht, wie wir anfänglich vermutheten, an der Zusammensetzung des Körpers betheiligt.

Das Essigsäuredibromid stellt entweder orangerothe, feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, oder morgenrothe, dicke und häufig sehr deutlich ausgebildete, prismatische Krystalle dar, welche, wie es scheint, gegenseitig in einander übergeführt werden können. Die erstere Form der Krystalle haben wir immer bei ihrer ersten Bildung aus der Bromessigsäuremischung beobachtet; sie entsteht ferner beim Erstarren der geschmolzenen Verbindung, wobei sich sehr häufig ganz hellgelbe, fast farblose Nadeln, wie ein Sublimat, an den Wänden des Gefässes oberhalb der geschmolzenen Masse ansetzen. In die letzte Form wandeln sich die nadelförmigen Krystalle nach und nach beim längeren Stehen oder rascher beim Durcheinanderrühren mit einem Glasstab um. Doch ist dieses nur der Fall, wenn noch Mutterlauge zugegen ist. Die getrockneten Krystalle haben, so lange wir es bis jetzt beobachten konnten, ihre eigenthümliche Form unverändert bewahrt. Sie schmelzen zwischen 36—37°, ihr Geruch ist stechend, greift die Athmungsorgane heftig an und reizt die Augen zu Thränen; ist jedoch nicht so intensiv und nachhaltend in seiner Wirkung, wie der des reinen Broms. Die Krystalle sind ausserordentlich hygroskopisch; an die Luft gebracht zerfliessen sie fast augenblicklich zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten Brom verliert und ein farbloses, nach Essigsäure riechendes Liquidum hinterlässt. In mehr Wasser lösen sie sich unter Abscheidung von Brom und starker Kälteerzeugung auf. Auch in Alkohol, Aether, Benzol und überschüssigem Eisessig sind sie leicht löslich, jedoch nicht ohne allmählig Bromsubstitutionsprodukte dieser Körper zu bilden, was besonders beim gelinden Erwärmen leicht eintritt, wie man an der lebhafteren Bromwasserstoffentwicklung erkennen kann. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind sie unverändert, in letzterem verhältnissmässig schwer löslich und krystallisiren aus der heiss gesättigten Lösung entweder schon beim Erkalten auf die gewöhnliche Temperatur wie beim Schwefelkohlenstoff, oder beim Einstellen in eine Kältemischung wie beim Chloroform, wieder heraus.

Erwähnenswerth ist namentlich ihr Verhalten gegen die Wärme. Im zugeschmolzenen Schenkelrohr vorsichtig und nicht zu weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, scheinen sie langsam in feinen Nadeln zu sublimiren; im Wasserbad erhitzt, findet eine unvollständige Dissociation statt, es bilden sich braunrothe Dämpfe und in dem abgekühlten Schenkel sammelt sich eine kleine Menge Brom an, der Rückstand in dem andern Schenkel erstarrt jedoch beim Abkühlen wieder vollständig; über freiem Feuer erhitzt, nimmt die Dissociation rasch zu, man erhält ein dunkelroth gefärbtes Destillat, während der nicht mehr erstarrende Rückstand nur schwach gefärbt erscheint. Gleichzeitig

findet aber auch die Bildung von  $\text{BrH}$  und Bromessigsäure statt, und nach zwei bis dreimaligem Zurückgiessen und Wiederdestilliren hat sich diese Umwandlung vollständig vollzogen.

Wir haben ferner über die Bildung dieser interessanten Verbindung ausführlichere Beobachtungen angestellt und sind dabei zu ganz eigenthümlichen Ergebnissen gelangt. Brom und Essigsäure wirken in reinen Zustände bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht auf einander ein. Man kann die Mischung gleicher Molekulargewichte Brom und Essigsäure wochen- und monatelang stehen lassen, ohne dass irgend welche Einwirkung bemerkbar wäre. Bringt man jedoch zu dieser Mischung etwas Schwefelkohlenstoff, so tritt bald eine sehr fühlbare Wärmeentwicklung ein, und nach einiger Zeit, gewöhnlich schon nach einer Stunde, beginnen sich die erwähnten, nadelförmigen Krystalle auszuschcheiden. Es ist höchst merkwürdig, wie wenig Schwefelkohlenstoff genügt, um die Verbindung der Essigsäure mit dem Brom einzuleiten. Bei einem Versuch mit 20 Gr. Eisessig und 54 Gr. Brom reichten 10 Tropfen Schwefelkohlenstoff hin, um die Erwärmung hervorzurufen und nach Verlauf einer Stunde die Mischung zum völligen Erstarren zu bringen.

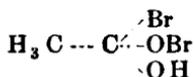
Bei einem zweiten Versuch, welchen wir mit der Hälfte der oben angegebenen Menge anstellten, wurden nur 2 Tropfen Schwefelkohlenstoff angewandt. Auch hier konnte die Erwärmung deutlich wahrgenommen werden, die Bildung der Krystalle erfolgte jedoch nicht so rasch, sondern erst nach 24 Stunden; auch war nicht die ganze Mischung erstarrt, sondern der grössere Theil noch flüssig geblieben, was beweist, dass die Menge des Schwefelkohlenstoffs, wenn auch sehr gering, doch eine gewisse Grenze nach unten hin nicht überschreiten darf, soll derselbe nicht seine Wirkung verlieren. Wird eine grössere Menge Schwefelkohlenstoff angewandt, so erstarrt die Mischung gleichfalls nicht vollständig, sondern es bleibt eine dunkel gefärbte Mutterlauge zurück, welche jedoch wesentlich nur aus dem überschüssig zugesetzten bromhaltenden Schwefelkohlenstoff besteht.

Es geht aus diesen synthetischen Versuchen, wie aus den Ergebnissen der Analyse hervor, dass der Schwefelkohlenstoff nur durch seine Gegenwart wirkt und dass die Bildung des Essigsäuredibromids unter dem Einfluss jener geheimnissvollen, und noch heute unerklärlichen Ursachen zu Stande kommt, welche wir unter dem Namen der Contact- oder katalytischen Wirkung zusammenfassen.

Versuche, welche wir anstellten, um zu erfahren, ob auch noch andere Körper, namentlich andere Kohlenstoffverbindungen in dieser Weise katalytisch zu wirken vermöchten, haben bis jetzt zu keinem Resultat geführt. Wir haben Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff mit der Bromessigsäuremischung zusammengebracht ohne jedoch Erwär-

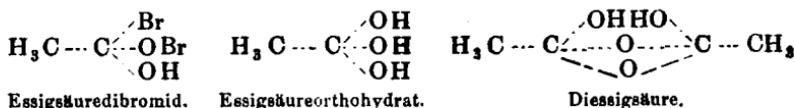
mung und Ausscheidung von Krystallen wahrzunehmen; wir haben ferner versucht, ob nicht das Hineinwerfen eines fertig gebildeten Krystalls die Verbindung entstehen lässt, allein vergebens. Dagegen findet, sowie nur wenig Schwefelkohlenstoff, der selbst mit viel Chloroform versetzten Mischung zugesetzt wird, eine merkbare Erwärmung statt, ein Beweis, dass auch in dieser verdünnten Mischung die Verbindung gebildet wird, wenn sie sich auch wegen ihrer Löslichkeit in Chloroform nicht in fester Form auszuschcheiden vermag.

Was die Constitution dieser Verbindung anbelangt, so sind hier zwei Fälle in Betracht zu ziehen. Entweder ist dieselbe eine molekulare, dann ist ihre Zusammensetzung ohne weiteres klar, oder sie ist eine atomistische, dann erscheint als Constitutionsformel nur folgende



möglich.

Wenn wir auch der ersteren Auffungsweise vorderhand den Vorzug einräumen, so darf letztere doch nicht ganz unberücksichtigt bleiben und wird auch bei tieferer Ueberlegung nicht so unwahrscheinlich gefunden als es vielleicht auf den ersten Anblick erscheint. Wir haben in der Carboxylgruppe dieselbe ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom enthaltende Gruppe, wie in den Aldehyden und Ketonen und wie wir die bei diesen Körperklassen auftretenden zahlreichen Additions- und Polymerisationsprodukte in atomistischer Weise auffassen, dürfte dies auch bei den Carbonsäuren zulässig sein. Dass hier die Additionsprodukte weniger zahlreich und nicht so beständig sind wie bei den Aldehyden und Ketonen kann nicht als überzeugender Beweis gegen dieselbe geltend gemacht werden, denn das Vorhandensein der Hydroxylgruppe an der Stelle des Wasserstoffs wie bei den Aldehyden oder eines Kohlenwasserstoffradicals, wie bei den Ketonen erscheint genügend, um die leichtere Zersetzbarkeit und damit im Zusammenhang die schwierigere Bildungsweise zu erklären. Darnach erscheint die Art der Zusammensetzung unseres Additionsproduktes analog mit dem Orthohydrat der Essigsäure, mit der Butteressigsäure, Diessigsäure und anderen Verbindungen, für welche schon öfters eine atomistische Auffassung der Constitution versucht worden ist, z. B.



Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, zu versuchen, ob auch die Essigsäureester, die Substitutionsprodukte der Essigsäure, sowie andere Fettsäuren in analoger Weise sich mit Brom zu vereinigen

vermögen. Wir haben ferner im Sinne zu versuchen, ob auch Chlor und Jod ähnliche Additionsprodukte liefert und hoffen über die dabei erhaltenen Resultate demnächst weitere Mittheilung machen zu können.

Stuttgart, chem. Laborat. d. Polytechnikums, November 1877.

### 539. Carl Jehn: Ueber Werthbestimmung des Essigs.

(Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In Nr. 16. dieser Berichte bespricht Hr. Vohl eine Methode der Werthbestimmung des Speiseessigs und Essigsprits, wobei die Bestimmung des Essigsäuregehaltes durch Wägung der durch die freie Säure aus Natriumcarbonat ausgetriebener Kohlensäure geschieht.

Eine einfache und sehr schnell auszuführende Methode, die ebenfalls auf der Zersetzung von  $\text{Na H CO}_3$  durch die Essigsäure beruht, bei der aber die entwickelte Kohlensäure nicht gewogen, sondern volumetrisch bestimmt und hiernach die äquivalente Menge  $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$  berechnet wird, ist in der hiesigen Goldschmidt'schen Essigfabrik üblich.

In einen mit Kautschukpfropfen geschlossenen und mit Gasleitungsrohr versehenen Glashafen wird eine beliebige (natürlich hinreichende) Menge  $\text{Na H CO}_3$  gegeben, ein genau 10 Cc. des zu untersuchenden Essigs enthaltendes Gläschen hineingestellt und nach Verschluss des Glashafens durch Umschütteln die Kohlensäureentwicklung eingeleitet.

Die Kohlensäure tritt durch das Gasleitungsrohr in einen Wasser enthaltenden und mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Kolben. Das Gasleitungsrohr mündet direct unter dem Stopfen und treibt die eintretende Kohlensäure ein entsprechendes Volum Wasser aus, welches durch ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes und durch die zweite Bohrung des Korkes gehendes Abflussrohr in einen calibrirten Cylinder fließt. Für die Technik ist, um auch durch jeden Nichtchemiker die Bestimmung vornehmen lassen zu können, die Calibrirung des Cylinders gleich so getroffen, dass die Zahlen derselben die Procente an  $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$  angeben.

Auch bei dieser Methode muss natürlich das Bicarbonat frei von einfachem Carbonat sein. Dieselbe ist für die Technik genügend scharf, wie ich durch Controlversuche mit Ammoniaktitrirung festgestellt habe, und so schnell ausführbar, dass Dutzende und abermals Dutzende von Bestimmungen in wenigen Stunden gemacht werden können. Der Apparat ist leicht selbst zusammenzusetzen, da ja nur wenige Bestimmungen mit Säuren von bekanntem Gehalte gemacht zu werden brau-