

Ich fand folgende Zahlen:

Methylester der	Siedepunkt	Spec. Gew.
Propionsäure, $C_3H_5O \cdots O \cdots CH_3$ . . . . .	79.5° C.	0.9578
$\alpha$ -Chlorpropionsäure, $C_3H_4ClO \cdots O \cdots CH_3$ . . . . .	132.5	1.0750
Buttersäure, $C_4H_7O \cdots O \cdots CH_3$ . . . . .	101.0	0.9475
Crotonsäure, $C_4H_5O \cdots O \cdots CH_3$ . . . . .	120.7	0.9806
Monochlorcrotonsäure, $C_4H_4ClO \cdots O \cdots CH_3$ . . . . .	160.8	1.0933

Die specifischen Gewichte wurden mit Mengen von nicht unter 25 g genommen und sind auf Wasser von + 4° C. reducirt worden.

Die Berechnung der Brechungsindices ergab für die Linien H $\alpha$  (Fraunhofer C), Na (Fraunhofer D), H $\beta$  (Fraunhofer F) und H $\gamma$  folgende Zahlen:

	H $\alpha$	Na	H $\beta$	H $\gamma$
$C_3H_5O \cdots O \cdots CH_3 =$	1.3792	1.3812	1.3858	1.3897
$C_3H_4ClO \cdots O \cdots CH_3 =$	1.4206	1.4230	1.4282	1.4328
$C_4H_7O \cdots O \cdots CH_3 =$	1.5227	1.5253	1.5318	1.5808
$C_4H_5O \cdots O \cdots CH_3 =$	1.4107	1.4138	1.4221	1.4293
$C_4H_4ClO \cdots O \cdots CH_3 =$	1.4560	1.4589	1.4676	1.4749.

Die Untersuchung der weiteren, hierher gehörigen Ester, als die der  $\beta$ -Chlorpropionsäure,  $\alpha$ -,  $\alpha\beta$ -,  $\beta$ -Dichlorpropionsäure, der Acrylsäure, gechlorten Acrylsäuren, der gechlorten Buttersäuren, der Methacrylsäure, Isocrotonsäure u. s. w., die theils bereits dargestellt, nur der physikalischen Untersuchung harren, theils in Arbeit sind, möchte ich mir ausdrücklich vorbehalten.

## 90. E. Bandrowski: Ueber das Verhalten der Dibrombernsteinsäure gegen Wasser.

Vorläufige Mittheilung.

[In d. Sitz. vom 20. Dec. 1878 der k. k. Akad. d. Wissensch. zu Krakau vorgelegt.]  
(Eingegangen am 27. Februar.)

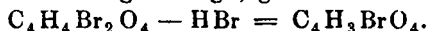
Aus Anlass meines weiteren Studiums über Acetylcendicarbonsäure<sup>1)</sup> war ich genöthigt, grössere Quantitäten Dibrombernsteinsäure (aus Bernsteinsäure) darzustellen, und ich war erstaunt über den verhältnissmässig grossen Antheil der Säure, welcher beim Umkrystallisiren aus Wasser — namentlich beim längeren Kochen — in den Mutterlaugen verbleibt. Wie bekannt, ist die Dibrombernsteinsäure in kaltem Wasser sehr wenig löslich, ich vermuthete daher, dass dieselbe ebenso wie die isomere Isodibrombernsteinsäure beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. Dies ist auch wirklich der Fall. Die Mutterlaugen mussten fast bis zu Ende abgedamft werden, bis sie etwas abzuschieden, nebenbei entwickelten sich reichlich Bromwasserstoffdämpfe; die ausgeschiedenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 838.

Krystalle waren auch ganz verschieden von denen der Dibrombernsteinsäure, und namentlich waren sie sogar in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

Es steht sodann fest, das Dibrombernsteinsäure ebenso wie die isomere Isodibrombernsteinsäure beim Kochen mit Wasser zersetzt wird, und es bleibt vorerst zu ermitteln, in wie fern und in welcher Richtung diese Zersetzung erfolgt.

Auch diese Fragen sind schon genügend beantwortet worden. Durch längeres Kochen oder Erwärmen mit Wasser wird die Dibrombernsteinsäure vollständig zerlegt, gemäss der Gleichung:



Doch drückt diese Gleichung nicht die ganze Reaction aus, in so fern als hier unter  $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_4$  zwei Säuren zu verstehen sind, eine mit dem Schmelzpunkt  $129-130^\circ$ , die andere dagegen mit dem Schmelzpunkt  $172^\circ$ . Erstere Säure bildet sich beim längeren Kochen der Dibrombernsteinsäure mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Wasser am Rückflusskühler; die andere dagegen beim Erhitzen der Dibrombernsteinsäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf  $140^\circ$  nach einigen Stunden.

Bei näherer Untersuchung zeigte es sich (was auch zu erwarten war), dass die Säure vom Schmelzpunkt  $129^\circ$  identisch mit der Metabrommaleinsäure war, welche beide Säuren Kekulé als Nebenprodukte bei der Bildung von Dibrombernsteinsäure aus Brom und Bernsteinäure aufgefunden hat.<sup>1)</sup>

Die Zersetzbarkeit der Dibrombernsteinsäure durch Wasser macht die Existenz der Brommaleinsäure vom Schmelzpunkt  $125^\circ$ <sup>2)</sup> zweifelhaft.

Diese Säure erhielt Kekulé vorerst als sauren, brommaleinsäuren Baryt durch Kochen einer wässrigen Lösung des dibrombernsteinsäuren Baryts; letzteren aber durch Neutralisation einer kalten Dibrombernsteinsäurelösung, welche wahrscheinlich durch Kochen der Dibrombernsteinsäure mit viel Wasser hergestellt wurde, mit Bariumcarbonat. In Anbetracht der besagten Zersetzbarkeit der Dibrombernsteinsäure beim Kochen mit Wasser, scheint es mir nun ganz wahrscheinlich, dass in dieser Lösung gewiss ein Theil der Säure schon zur s. g. Metabrommaleinsäure zersetzt war, was auch mit dem Rest beim Kochen des Barytsalzes geschah. Meine Vermuthung will ich natürlich experimentell durchführen, wodurch ich genöthigt bin, ein vergleichendes Studium der vier bis jetzt als existirend angenommenen Säuren der Formel  $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_4$  vorzunehmen, von denen übrigens zu wenig Thatsachen bekannt sind, um über ihre Isomerie richtige Anschauungen sich bilden zu können.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 180, 5 und 10.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., Sptbd. I, 368.

Die entsprechenden Versuche sind schon in Angriff genommen und hoffe ich bald Näheres über die in dieser Mittheilung erörterten Fragen mittheilen zu können.

Analytisches Laboratorium d. k. k. Staatsgewerbeschule, Krakau, im Februar 1879.

**91. Em. Schöne: Berichtigung zu der vorjährigen Mittheilung über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.**

(Eingegangen am 27. Februar.)

In meiner Mittheilung „über die Jahresperiode des Gehalts der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf“<sup>1)</sup> sind die Zeichen für einige Maasse nicht richtig angegeben. Die in mehreren anderen Zeitschriften gegebenen Referate über diese Arbeit von mir enthalten in Folge davon falsche Angaben. Zur Verbütung einer weiteren Verbreitung von Irrthümern erlaube ich mir hier anzugeben, dass die in der letzten Columne der Tabelle A (Seite 562) gegebenen Zahlen ebenso wie die Curve B der graphischen Darstellung Fig. III, (S. 565) Cubikcentimeter Wasserstoffhyperoxyddampf in 1000 Cubikmetern (und nicht Cubikcentimetern) Luft ausdrücken.

**92. J. Konigel-Weisberg: Ueber die Einwirkung von Chlorgas auf Barythydrat und Strontianhydrat.**

(Eingegangen am 27. Februar.)

Ueber die Wirkung des Chlorgases auf Kalkhydrat ist bekanntlich schon viel gesprochen und gestritten worden, während die Wirkung desselben Gases auf die anderen zwei alkalischen Erden bis jetzt fast noch garnicht studirt ist. Es war deshalb von Interesse, die obengenannte Untersuchung, welche im Laboratorium des Hrn. Prof. K. Kraut an der königl. Technischen Hochschule zu Hannover ausgeführt wurde, vorzunehmen.

Zuerst wollen wir dasjenige, was auf diesem Gebiete bekannt ist, erwähnen. Es findet sich in Dingler's Polyt.-Journal (Bd. 203, Seite 204) eine Angabe von Göpner, welcher sagt, dass er bei der Einwirkung von Chlor auf Barytkrystalle ein Produkt erhalten habe, welches bei 28.5 pCt. noch freiem Baryt 29.93 pCt. bleichendes Chlor enthielt. Wir wollen weiter unten sehen, wie weit dies Resultat von Göpner mit dem von uns gefundenen übereinstimmt.

Das bei dieser Untersuchung angewandte Chlor wurde durch Waschen mit gesättigter Kupfervitriollösung und durch eine lange

<sup>1)</sup> III. Mittheilung, diese Berichte XI, 561.