

gewandte Schwefelkohlenstoff im Laufe der Zeit und durch den Einfluss des Lichts zersetzt sein, oder Schwefel aufgelöst enthalten könnte, und dass der gebildete Bromwasserstoff von der Einwirkung des Bromschwefels auf die Essigsäure herrühre, hat sich als nicht begründet erwiesen. Wir haben käuflichen Schwefelkohlenstoff in der bekannten Weise durch längeres Schütteln mit Quecksilber und wiederholte Rectification vollständig gereinigt, und mit demselben die gleichen Resultate erzielt, wie früher. Es bleibt dabei, wenn man nicht die allerdings keine Erklärung des Vorgangs herbeiführende Annahme einer katalytischen Wirkung des Schwefelkohlenstoffs gelten lassen will, nichts anderes übrig, als entweder eine Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Brom oder eine Zersetzung desselben mit Brom anzunehmen, um durch die Wirkung der entstandenen Produkte auf die Essigsäure das Auftreten der Bromwasserstoffsäure zu erklären. Wie wir schon früher erwähnt haben, und dies noch ausführlicher in einer folgenden Mittheilung zu thun gedenken, entsteht allerdings auch ohne Schwefelkohlenstoff durch die langsam fortschreitende, substituierende Wirkung des Broms auf die Essigsäure nach und nach das erwähnte Additionsprodukt, aber diese mehrere Tage und die Hitze des Wasserbades in Anspruch nehmende Reaction lässt sich sicherlich nicht mit der in der Kälte vor sich gehenden und nur ebensovielen Minuten dauernden vergleichen, welche bei Gegenwart von etwas Schwefelkohlenstoff einzutreten pflegt.

Stuttgart, März 1879.

Chem. Laborat. d. Polytechnikums.

191. Carl Hell u. O. Mühlhäuser: Ueber ein Additionsprodukt der Essigsäure mit Brom und Chlorwasserstoff und über die Absorptionsfähigkeit der Essigsäure für Brom- und Chlorwasserstoff. (Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die vorhergehenden Versuche haben wir noch die bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Brom und Essigsäure entstehenden Krystalle näher untersucht und hier ziemlich übereinstimmende Resultate gefunden. Wenn in eine Mischung von Brom und Essigsäure Chlorwasserstoff eingeleitet oder die mit Chlorwasserstoff gesättigte Essigsäure mit Brom versetzt wird, so scheiden sich, in letzterem Falle unter Entweichen von Chlorwasserstoff, nadelförmige Krystalle aus, welche sich durch eine übrigens kaum merkbare, hellere Nüance, von den mittelst Bromwasserstoff gebildeten unterscheiden. Die durch Zusatz von wenig Brom zu der mit Chlorwasserstoff gesättigten Essigsäure erhaltenen Krystalle sind ausserordentlich unbeständig, sie zerschmelzen und verflüchtigen

sich schon während des Ausbreitens auf der Thonplatte, so dass an eine genauere Untersuchung nicht zu denken war. Die durch Zusatz von mehr Brom zu der chlorwasserstoffhaltigen Essigsäure oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff zu dem Brom-Essigsäuregemenge dargestellten Krystalle verändern sich dagegen weniger leicht, und waren selbst nach sechsständigem Verweilen unter dem Kalkexsiccator noch in genügender Menge vorhanden um damit mehrere Bestimmungen auszuführen.

Das Resultat derselben ist folgendes:

Versuch I. Gleiche Theile der mit Salzsäure gesättigten Essigsäure und Brom erstarrten vollständig zu schönen, nadelförmigen, theilweise dickeren, prismatischen Krystallen von morgenrother Farbe. Sie waren sehr unbeständig und waren nach sechsständigem Verweilen im Kalkexsiccator vollständig verschwunden. Eine nach etwa zwei Stunden ausgeführte Bestimmung ergab:

3.15 pCt. H Cl und 57.54 pCt. freies Brom.

Versuch II. 10 g der salzsäurehaltigen Essigsäure wurden mit 25 g Brom versetzt. Die Mischung erstarrte ganz zu nadelförmigen Krystallen, die sich längere Zeit erhielten.

Nach sechsständigem Stehen über Kalk wurde gefunden:

3.79 pCt. H Cl und 64.23 pCt. freies Brom.

Nach weiterem Stehen über Nacht

3.98 pCt. H Cl;

zu einer Brombestimmung war die vorhandene Menge leider nicht mehr ausreichend.

Versuch III. In der aus gleichen Molekulargewichten Brom und Essigsäure bestehende Gemenge wurde Salzsäuregas eingeleitet, bis dasselbe vollständig in nadelförmigen Krystallen erstarrt war. Nach sechsständigem Stehen ergab die Analyse

	Gefunden	Berechnet für [C ₂ H ₄ O ₂ ·Br ₂] ₄ ·HCl
H Cl	3.95	3.98
freies Brom	68.72	69.83.

Diese Versuche beweisen, dass auch die Chlorwasserstoffsäure sich mit dem Brom-Essigsäuregemenge zu einer krystallisirten Verbindung vereinigen kann, und dass das entstehende Additionsprodukt eine analoge Zusammensetzung mit dem mittelst Bromwasserstoffsäure erhaltenen besitzt.

Bei dieser Gelegenheit möge es uns gestattet sein, auf einige Versuche zurückzukommen, die wir über das Absorptionsvermögen der Essigsäure für Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff angestellt haben, und deren wichtigste Resultate schon zu dem Artikel „Essigsäure“ des Neuen Handwörterbuchs der Chemie benutzt worden sind.

Essigsäure absorbiert mit grosser Begierde und unter lebhafter Wärmeentwicklung Bromwasserstoff.

20.14 g reines Eisessig zeigten nach vollständiger Sättigung eine Gewichtszunahme von 14.05 g, ein Resultat, das sehr nahe mit dem unterdessen von Anschütz und Kinnicutt¹⁾ erhaltenen übereinstimmt, und das auch durch eine analytische Bestimmung der aufgenommenen Bromwasserstoffsäure bestätigt wurde.

Bei 11° gesättigt, enthielt dasselbe 40.8 pCt. Bromwasserstoff, während aus der Gewichtszunahme sich 41.0 pCt. Bromwasserstoff berechnen.

Die entstandene Verbindung, welche sehr nahe einer Formel $(C_2 H_4 O_2)_2 \cdot H Br$ entsprechen würde, ist jedoch eine sehr lose; sie verliert schon beim Hindurchleiten von trockener Luft nahezu $\frac{2}{3}$ des aufgenommenen Bromwasserstoffs, wie sich aus folgenden tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnissen ergibt.

Zeitdauer und Temperatur des hindurch geleiteten Luftstromes	Durch das Hindurchleiten verursachte Gesamtzunahme in Procenten	Procentgehalt der zurückbleibenden Verbindung an Bromwasserstoff
$\frac{1}{2}$ Stunde bei 11°	14.56	30.6
1 weitere Stunde bei 11°	9.61	24.4
1 - - - 11°	7.64	17.8
1 - - - 14°	5.18	16.2
$1\frac{1}{4}$ - - - 14°	5.59	15.1
1 - - - 30°	14.08	13.2
1 - - - 50—60°	21.80	12.5

Die hier mitgetheilten Zahlen sind ohne weiteres verständlich; sie zeigen, dass die Lösung des Bromwasserstoffs in Essigsäure sich ebenso verhält, wie die in Wasser, dass das Absorptionsvermögen der Essigsäure für Bromwasserstoff abhängig ist von der Temperatur und wahrscheinlich auch von dem Druck, und dass für einen bestimmten Druck ein Mischungsverhältniss zwischen Bromwasserstoff und Essigsäure existirt, welches bei höherer Temperatur als Ganzes übergeht. Den Siedepunkt eines solchen Gemenges zu bestimmen, war nicht möglich, da dazu grössere Quantitäten erforderlich sind, und wir seither nicht in der Lage waren, diese Versuche in grösserem Massstab zu wiederholen.

Auch beim Einleiten von Salzsäuregas in Eisessig findet eine wenngleich schwächere Wärmeentwicklung statt. Bei + 4° mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, wird eine stark rauchende Flüssigkeit

¹⁾ Diese Berichte XI, 1221.

erhalten, welche 21.4 pCt. Salzsäure enthält und die beim Einleiten von trockener Luft den grössten Theil der Salzsäure verliert. Beim raschen Verdunsten der Flüssigkeit auf einem Uhrglase erstarrt ein Theil der Verbindung in Krystallen, die jedoch sehr rasch unter Aufnahme von Feuchtigkeit in eine noch stark salzsäurehaltige Flüssigkeit zerfliessen. Ob die hier entstehenden Krystalle einer bestimmten Verbindung der Essigsäure mit Chlorwasserstoff entsprechen, oder, wie es uns wahrscheinlicher dünkt, ob sie nur von der in Folge des raschen Verdunstens der Salzsäure eingetretenen beträchtlichen Temperaturerniedrigung und dadurch veranlassten Krystallisation der Essigsäure herrühren, bleibt noch genauer zu untersuchen.

Wir haben überhaupt die hier stattfindenden Vorgänge nicht so genau verfolgt, wie bei der Bromwasserstoffsäure, hoffen jedoch in Bälde das noch Fehlende nachholen zu können.

Stuttgart, chem. Laborat. d. Polytechnikums, März 1879.

192. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber die Einwirkung des Broms auf Essigsäure.

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie wir schon früher angegeben haben, ist zur Bildung des krystallisirten Additionsproduktes zwischen Brom und Essigsäure die Gegenwart von etwas Schwefelkohlenstoff oder Bromwasserstoff nicht erforderlich, sondern dasselbe bildet sich auch, allerdings viel langsamer, wenn ein Gemenge gleicher Moleküle Brom und Essigsäure mehrere Tage im Wasserbade erhitzt wird. Die grössere Leichtigkeit, mit welcher sich die Substitution von Wasserstoff durch Brom in der Essigsäure vollzieht, nachdem die krystallisirte Verbindung entstanden ist, hatte uns ferner zu der Annahme veranlasst, dass der Bildung des Substitutionsproduktes die eines Additionsproduktes vorausgehe. Die in einer der vorhergehenden Abhandlungen mitgetheilten Versuche haben jedoch gezeigt, dass zur Bildung des krystallisirten Additionsproduktes die Gegenwart von Bromwasserstoff absolut nothwendig sei, und so schienen, da zwischen Brom und Essigsäure allein eine solche Vereinigung nicht zu Stande kommt, die früheren Voraussetzungen einer Modification zu bedürfen. Man musste sich jetzt die Frage vorlegen, ob beim Erhitzen von Brom und Essigsäure ohne weitere Zuthat die Bildung des krystallisirten Produktes einfach die Folge einer Addition oder der bei einer vorhergehenden Substitution gebildeten Bromwasserstoffsäure sei, mit anderen Worten, ob die entstehende molekulare Verbindung wirklich das Anfangsprodukt der Substitutionswirkung oder nur ein intermediär auftretendes Produkt sei.