

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.)

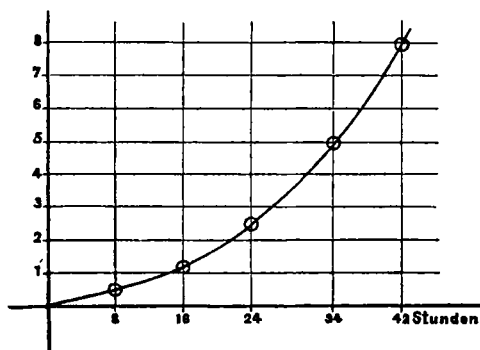
Wie wir schon früher angegeben haben, ist zur Bildung des krystallisirten Additionsproduktes zwischen Brom und Essigsäure die Gegenwart von etwas Schwefelkohlenstoff oder Bromwasserstoff nicht erforderlich, sondern dasselbe bildet sich auch, allerdings viel langsamer, wenn ein Gemenge gleicher Moleküle 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.

Wir haben zu diesem Ende wieder eine Mischung gleicher Molekulargewichte Brom und Essigsäure in eine Röhre eingeschmolzen und im Wasserbad mit constantem Niveau mehrere Tage erhitzt, dabei aber von Zeit zu Zeit gewöhnlich von 8 zu 8 Stunden Proben herausgenommen und den Gang des Processes durch eine Bromwasserstoffbestimmung ¹⁾ controlirt.

Unsere hierbei erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Dauer der Einwirkung	Aussehen des Röhreninhalts	Bromwasserstoffprocente
8 Stunden	flüssig und undurchsichtig	0.41
16 -	ebenso	1.12
24 -	ebenso	2.38
34 -	theilweise krystallisirt	5.16
42 -	vollständig krystallinisch erstarrt	8.01

Noch übersichtlicher lassen sich dieselben durch eine graphische Darstellung ausdrücken.



Wie man sieht, nehmen die gebildeten Bromwasserstoffmengen in geometrischer Progression zu, wenigstens haben wir dies bis zur Bildung des krystallisirten Additionsprodukts factisch nachgewiesen.

¹⁾ Dieselbe wurde in der Art ausgeführt, dass eine abgewogene Menge der Brommischung in ein Becherglas mit Wasser gebracht und auf dem Wasserbade unter Einblasen von Luft bis zur vollständigen Vertreibung des Broms erhitzt wurde. Wie vergleichende Versuche zeigten, findet hierbei weder ein Verlust von Bromwasserstoff statt, noch ist eine weitergehende Wirkung des Broms auf die unveränderte Essigsäure zu befürchten. Es ist allerdings möglich, dass die durch die Substitution entstandene Bromessigsäure unter Bildung von Glycolsäure und Bromwasserstoff zerfällt, allein es würden dadurch nur die absoluten Mengen des Bromwasserstoffs erhöht, in dem relativen Verhältniss derselben würde keine wesentliche Aenderung eintreten.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass man sich von der Anwesenheit der Bromwasserstoffsäure nicht durch blosses Oeffnen der Röhren über-

Aber auch für die späteren Phasen der Reaction darf, wenn man berücksichtigt, dass nach Bildung der krystallisirten Verbindung die weitergehende Substitution vollends rasch ihrer Vollendung zueilt, die Gültigkeit des hier ausgesprochenen Gesetzes kaum bezweifelt werden.

Setzt man dem Brom-Essigsäuregemisch gleich von Anfang an kleine Mengen von Bromwasserstoffsäure oder solche Körper, welche aus demselben leicht Bromwasserstoff entwickeln können, hinzu, so beschleunigt man die substituierende Wirkung des Broms gleich von Anfang an und zwar ist diese Beschleunigung abhängig von der Menge des zugesetzten Bromwasserstoffs. Fragt man sich nach der Ursache des günstigen Einflusses, den das Vorhandensein des Bromwasserstoffs auf die substituierende Wirkung des Broms auszuüben vermag, so liegt es nahe, eine Erklärung dafür in der durch die Gegenwart von Bromwasserstoff ermöglichten Bildung eines Additionsproductes von Brom und Essigsäure zu suchen, innerhalb welchem in Folge der grösseren Nähe der Moleküle die Einwirkung des Broms auf den Wasserstoff leichter stattfinden kann. Auf der anderen Seite ist aber das Vorhandensein des Bromwasserstoffs durch die vorausgegangene, substituierende Wirkung des Broms bedingt. Die Substitution muss daher den ersten Anstoss zu den hier sich abspielenden Vorgängen geben, und dieser erfolgt, wie unsere Versuche zeigen, ausserordentlich langsam. Hat sich aber einmal die geringste Menge Bromwasserstoff gebildet, dann muss die Reaction in steigender Progression sich vollziehen, wie sich leicht aus folgender Betrachtung ergibt. Denken wir uns, es wirke auf irgend eine Weise veranlasst, 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Essigsäure substituierend ein, so ist damit auch die Bildung von 1 Mol. des Additionsproductes gegeben. Die Bromwasserstoffsäure bringt die Bromatome in nähere Berührung mit der Essigsäure und die Substitution von Wasserstoff durch Brom findet nun leichter statt. Es werden jetzt zwei Moleküle Bromwasserstoff, ein neu gebildetes und ein schon vorhandenes in Freiheit gesetzt, welche die Bildung von 2 Mol. des Additionsproductes zur Folge haben. Diese liefern nach der Substitution 4 Mol. Bromwasserstoff, die durch diese 4 Mol. Bromwasserstoff entstandenen 4 Mol. Additionsproduct, 8 Mol. Bromwasserstoff u. s. f. in steigender Progression ganz den thatsächlich gefundenen Verhältnissen entsprechend.

Die hier mitgetheilten Versuche sind in mannigfacher Beziehung sehr lehrreich. Sie bestätigen einmal einestheils, dass eine Verbindung

zeugen kann, da einestheils in Folge der Absorption der Bromwasserstoffsäure durch die Essigsäure, andernteils durch das Eingehen des Bromwasserstoffs in das krystallisirte Additionsproduct ein Druck nicht wahrzunehmen ist, selbst wenn 8 und mehr Procent Bromwasserstoff gebildet sind. Es war gerade dieser mangelnde Druck, welcher uns bei früheren Versuchen das Auftreten der Bromwasserstoffsäure gänzlich übersehen liess.

zwischen Brom und Essigsäure ohne die Gegenwart von Bromwasserstoff nicht stattfindet — es ist kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass erst, nachdem sich die zu der Verbindung



nöthigen 8 pCt. Bromwasserstoff gebildet hatten, der Röhreninhalt vollkommen krystallinisch erstarrt war — anderntheils geben dieselben einige nicht unwichtige Aufschlüsse über die „Geschwindigkeit“ einer chemischen Reaction. Sie zeigen, dass der Verlauf eines höchst einfach erscheinenden Vorganges, wie die Bildung eines Substitutionsproduktes der Essigsäure, doch nicht so einfach ist, sondern dass derselbe, wir möchten sagen, an gewisse statische Momente geknüpft ist, die wahrscheinlich auch bei anderen Substitutionserscheinungen und ähnlichen chemischen Reactionen in analoger Weise auftreten und bis jetzt nur der Beobachtung entgangen sind.

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

193. Alex. Naumann: Ueber Chloralhydrat.

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Zersetzung des Chloralhydrats in Chloral und Wasser beim Uebergang in Dampfform sind in letzterer Zeit mehrere Belege beigebracht worden ¹⁾. Dieselben wurden aber auch hartnäckig bestritten ²⁾. Hierbei handelt es sich nicht sowohl um das Verhalten des Chloralhydrats an sich, sondern um die weitaus wichtigere Frage der Allgemeingiltigkeit des Avogadro'schen Gesetzes.

Desshalb habe ich noch ein weiteres Verfahren eingeschlagen zum Erweis der Spaltung des Chloralhydrats in Chloral und Wasser. Dasselbe besteht ganz einfach in der theilweisen Destillation von reinem Chloralhydrat und der Untersuchung der Zusammensetzung der Destillate und Rückstände. Bei solchem Vorgehen kann der Einwurf der Einwirkung einer fremden Substanz, wie des oxalsauren Kalis, nicht gemacht werden, welchen Troost gegenüber den angeführten Versuchen von Wurtz erhoben hat, die übrigens für mich und gewiss auch für viele Andere vollständig beweisend sind.

Spaltet sich durch die Destillation das Chloralhydrat, dessen Siedepunkt zu 96° bis 98° angegeben wird, beim Uebergang in die Dampfform in Chloral und Wasser, so war zu erwarten, dass bei einer durch die Wärmeentziehung im Steigrohr stattfindenden Zurückführung eines grösseren Bruchtheils des Dampfgemisches in die flüssige

¹⁾ Alex. Naumann, diese Berichte X, 456; Ad. Wurtz, Compt. rend. 1877, Bd. 84, 977; 1878, Bd. 86, 1170; Moitessier und Engel, Compt. rend. 1878, Bd. 86, 971.

²⁾ L. Troost, Compt. rend. 1877, Bd. 84, 108; 1878, Bd. 86, 1396, 1021.