

keit der Wasserstoffatome im Benzol hervor. Wie im halogensubstituirten Benzol die Festigkeit, mit welcher das Halogen gebunden ist, bei steigender Nitration abnimmt (ein bekanntes Beispiel ist die Reihe vom Chlorbenzol zum Pikrylchlorid), so tritt beim Benzol selbst mit zunehmender Zahl der Nitrogruppen Lockerung der Wasserstoffatome ein.

558. Georg W. A. Kahlbaum: Ueber polymere Acrylsäuremethylester.

(Eingegangen am 21. December.)

Zum Zweck physikalischer Untersuchungen habe ich zu verschiedenen Malen nach den Angaben von Tollens ¹⁾ Acrylsäuremethylester dargestellt, der in mehreren gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurde; der Ester war anfangs eine leicht bewegliche bei 85° siedende Flüssigkeit von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch. Nach Verlauf von 6 Monaten zeigte er sich unverändert, war aber kurze Zeit später in eine gallertartige von blasenförmigen Zählräumen durchsetzte Masse übergegangen, ohne im mindesten seine Durchsichtigkeit einzubüßen. Aehnliche Umwandlungen sind unter den ungesättigten Verbindungen, besonders den Acrylsäurederivaten nicht selten; Tollens selbst hat sie beim Allylester dieser Säure nachgewiesen, konnte sie jedoch beim Methylester nicht herbeiführen. Die vollkommene Durchsichtigkeit des modificirten Esters und seine merkwürdigen physikalischen Eigenschaften veranlassten mich, diesen Process genauer zu untersuchen.

Das Produkt zeigt kaum noch den scharfen Geruch des Esters und ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, unorganischen Säuren und Alkalien; in kochendem Eisessig oder Benzol quillt es etwas auf, ohne sich jedoch zu lösen. Es ist nicht unzersetzt schmelzbar und bei gewöhnlichem Luftdruck nicht destillirbar. Eine Verbrennung gab folgendes Resultat:

	Berechnet für Acrylsäuremethylester	Gefunden
C	55.81	55.58 pCt.
H	6.97	7.17 -

Es hat demnach eine Aenderung der Zusammensetzung nicht stattgefunden. Um sein Verhalten bei der Destillation zu untersuchen wurden 17 g des Körpers bei einem Druck von 115 mm der Destillation unterworfen. Beim Erhitzen schmolz derselbe unter Gasentwicklung

¹⁾ Tollens, Ann. Pharm. 167, 247.

zu einer braunen Flüssigkeit und es destillirten, während das Thermometer allmählig bis auf 320° stieg, 13 g einer dicken gelblichen Flüssigkeit. Bei der Rektification ging die mittlere Fraktion unter 100 mm Druck bei etwa 190° über und bildete ein farbloses neutrales Oel von schwachem aromatischem Geruch, unlöslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Auch hier ergab die Analyse die gleiche Zusammensetzung mit dem Acrylsäuremethylester.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	55.81	54.39	55.24 pCt.
H	6.97	7.12	6.78 -

Bei der Analyse I war etwas Kohlenstoff durch Abscheidung von Glanzkoble im Verbrennungsrohr verloren gegangen.

Wie die Analyse zeigt war durch die Destillation der feste Körper wieder in einen flüssigen übergegangen, der sich zwar nicht in der procentischen Zusammensetzung, wohl aber in seinen physikalischen Eigenschaften von dem ursprünglichen Ester sowie dem festen Umwandlungsprodukt unterschied. Es gelang mir bald, den Ester nach Belieben in die feste Modifikation überzuführen, sowohl durch andauerndes Erwärmen als auch besonders durch Einwirkung des Sonnenlichts.

Von Wichtigkeit schien es mir zunächst das specifische Gewicht der drei verschiedenen Körper festzustellen, welches für die Flüssigkeiten mittelst des Picnometers, für den festen Körper auf indirectem Wege durch eine Salzlösung, in welcher der Körper schwebte, bestimmt wurde. Es wurde gefunden:

	Berechnet
Acrylsaures Methyl ϑ 0°	$= 0.977$; ϑ 19.2° $= 0.961$ ϑ 20° 0.960
Festes Produkt . . ϑ 15.6°	$= 1.2223$; ϑ 18.2° $= 1.2222$ - 1.222
Flüssiges Produkt. ϑ 0°	$= 1.140$; ϑ 18.0° $= 1.125$ - 1.123

Zur Bestimmung des Brechungsindex liess ich mir, bevor ich den Ester willkürlich in fester Form darstellen konnte, von dem hiesigen Optiker Hrn. Strübin aus den durchsichtigen Theilen des zuerst erhaltenen festen Körpers ein Prisma schleifen. Es ergab sich der Brechungsindex für die Natriumlinie und für die Temperatur von 20° $n = 1.4828$. Natürlich bot die Elasticität des Körpers dem Schleifen grosse Schwierigkeiten und so vortrefflich die Arbeit des Hrn. Strübin auch war, so musste doch, um zu genaueren Resultaten zu gelangen, der Körper in einem Glasprisma selbst zum Erstarren gebracht werden. Ich benutzte zu dem Ende ein Prisma aus starken planparallelen Glasplatten, welche auf einem ebenen Glastisch standen und durch eine Spur einer Mischung von Vaseline und Wachs zusammengehalten wurden; in diesem Prisma wurde der Ester dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Nach wenigen Stunden war die

Umwandlung ziemlich weit vorgeschritten, jedoch erschien die Masse noch nicht homogen, sondern es zeigte sich eine obere und untere Schicht mit deutlichen Grenzflächen. Ich habe in diesem Stadium die Brechungsindices der Schichten für verschiedene Temperaturen bestimmt und auf 20° berechnet. Es ergab für n_{20} :

Obere Schicht	Untere Schicht
1.4431	1.4693
1.4487	1.4691
1.4532	1.4686
1.4573	
Mitte.	

Nachdem das Prisma noch mehrere Tage dem Sonnenlicht bei einer mittleren Temperatur von 34° ausgesetzt war, war die Umwandlung vollendet und es ergab sich durchweg $n_{20} = 1.4730$. Bei mehrfacher Wiederholung der Versuche zeigte sich, dass das Erstarren des Esters im Hohlprisma zwar stets in derselben Weise vor sich ging, dass aber der Endwerth ein etwas verschiedener war. In zwei weiteren Versuchen erhielt ich

$$n_{20} 1.4714 \text{ und } 1.4736.$$

Ich habe auf gleiche Weise die Brechungsindices der beiden flüssigen Körper untersucht und gefunden für den Ester selbst $n_{20} = 1.3984$ und für das flüssige Destillationsprodukt $n_{20} = 1.4600$.

Aus den angeführten Zahlen lässt sich das spezifische Brechungsvermögen $\frac{n-1}{s}$ ableiten, dessen Werth ich mit den übrigen gefundenen Grössen hier nochmals zusammenstelle:

	Spec. Gew. S_{20}	Brechungsindex für 20°			Spec. Brechungs- vermögen Na
		H α	Na	H β	
Acrylsaures Methyl	0.960	1.4009	1.3984	1.3923	0.4150
Flüssiges Produkt .	1.123	1.4625	1.4600	1.4539	0.4090
Festes Produkt . .	1.222	1.4750	1.4725	1.4664	0.3866.

Brühl ¹⁾ hat in seiner ausführlichen Arbeit einen anderen Fall von Polymerie in gleicher Hinsicht untersucht; er findet für

	Spec. Gew. S_{20}	Brechungsindex H α bei 20°	Spec. Brechungs- vermögen
Aldehyd	0.7799	1.32975	0.4228
Paraldehyd	0.9943	1.40304	0.4054.

Eine Vergleichung mit obigen Zahlen ergibt, dass in beiden Fällen das spezifische Gewicht und der Brechungsindex steigt, während das Brechungsvermögen abnimmt. Da die Mehrzahl der von Brühl untersuchten Fälle von Isomerie nicht das gleiche Verhalten zeigt, scheint mir ein indirecter Beweis dafür erbracht, dass die Um-

¹⁾ Brühl, Ann. Chem. Pharm. 203, 45.

wandlungsprodukte des Acrylsäuremethylesters sich zu diesem verhalten, wie Paraldehyd zu Aldehyd, d. h. polymer und nicht isomer sind.

Die Mittheilung der übrigen sehr interessanten optischen Eigenschaften soll an einem anderen Orte stattfinden.

Basel, Bernoullianum, December 1880.

559. Albert R. Leeds: Ueber die Darstellung von Ozon durch Erhitzen von sauerstoffhaltenden Substanzen.

(Eingegangen am 15. December.)

In seinen ausgezeichneten „Historisch kritischen Studien über das Ozon“ (veröffentlicht im December 1879) zählt Hr. C. Engler unter den Bildungsweisen des Ozons auch die durch Erhitzen von Substanzen auf, welche Sauerstoff enthalten.

Diese Thatsache stützte sich auf Experimente, welche Schönbein im Jahre 1855 veröffentlichte¹⁾, und wurde durch die Resultate anderer Beobachter bestätigt. Schönbein wurde in seinen Experimenten durch eine gewisse eigenthümliche Ansicht über den Zustand geleitet, in welchem sich der Sauerstoff in den hierzu untersuchten Körpern befindet. Er nahm an, dass sie entweder alle oder zum Theile den Sauerstoff in einer ozonisirten Form enthielten, und rechnete unter die Zahl derartiger Körper die Oxyde und Hyperoxyde der Schwermetalle, die Hyperoxyde und einige Säuren der Leichtmetalle und eine Reihe von Oxydationsstufen der Nichtmetalle, wie das Wasserstoffhyperoxyd, die verschiedenen Säuren des Stickstoff, des Chlor, Brom und Jod, oder im Allgemeinen alle diejenigen Substanzen, welche beim Erhitzen Sauerstoff abgeben.

Schönbein nahm an, dass er die untersuchten Körper im Zustande der Reinheit erhalten hatte und machte die Proben in offenen Reagensröhrchen mit einem Ozonoskop aus befeuchtem Guajapapier. Bei dieser Ausführung gaben alle Substanzen, welche beim Erhitzen Sauerstoff entwickelten, zu gleicher Zeit auch die Ozonreaktion, die Oxyde der Edelmetalle wie Silberoxyd am stärksten, Manganhyperoxyd am schwächsten.

In Verbindung hiermit führt Engler die Versuche von Croft²⁾ und von Bellucci³⁾ an, denen zufolge Jodsäure während des Krystallisirens Ozon abgibt, und die Angabe Bellucci's, dass Ueberjodsäure beim Erhitzen auf 130—135⁰ ozonisirten Sauerstoff abgibt.

1) Journ. f. prakt. Chem. 66, 286.

2) Chem. News XXV, 87.

3) Diese Berichte VIII, 905.