

gedrungenen Blätter waren fast durchsichtig, und man konnte unter dem Mikroskop keine Stärkekörner in diesen Partien mehr entdecken, das Innere des Presscylinders war dagegen ein Haufwerk von Stärkekörnern geblieben. Die fast durchsichtigen Blättchen wurden mit kaltem Wasser übergossen weich, zerfielen jedoch nicht, und das Wasser gab nach dem Filtriren mit Jodlösung deutlich sich etwas ins violette ziehende Blaufärbung¹⁾, mit Alkohol geringe Trübung, mit Fehling'scher Lösung keine Reaktion.

Gummi arabicum sowie Torf zeigten das von Spring beschriebene Verhalten, das erstere lieferte einen kompakten, fast durchscheinenden Cylinder, der letztere eine Braunkohlen-artige Masse.

Rohrzucker, trocken oder auch befeuchtet, hat wohl eine etwas gesinterte, aber keine durchsichtige Masse gegeben.

165. B. Tollens: IV. Ueber die Schmelzpunkte der Monochloressigsäure.

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich existirt eine Reihe von organischen Substanzen, welche in verschiedenen durch ihre Eigenschaften, Krystallform, Farbe, besonders aber auch durch ihren Schmelzpunkt²⁾ unterschiedenen Modificationen auftreten.

Von diesen Modificationen ist jedoch bei gewöhnlicher Temperatur nur eine beständig, die übrigen wandeln sich dagegen leicht in diese festere oder stabile Modification um.

Wie ich bei Gelegenheit einer Untersuchung über die beiden Modificationen der α - β -Bibrompropionsäure³⁾ angab, schien mir die Monochloressigsäure auch zu diesen Körpern zu gehören, und dies ist durch eine neuerdings von mir ausgeführte Untersuchung bestätigt worden.

Monochloressigsäure in schönen Krystallen wurde zwischen Papier gepresst (Probe I), die gepresste Säure mit etwas Wasser geschmolzen, während des Erstarrens mit einer Spur der ursprünglichen Säure berührt, wieder gepresst (Probe II) und diese Operation des Schmelzens und Pressens mehrfach wiederholt und so die Proben III, IV, V ge-

¹⁾ Die angewandte Stärke zeigte vor der Pressung diese Reaktion nicht.

²⁾ Zincke, diese Berichte IV, 576, sowie besonders O. Lehmann, Grothe's Zeitschrift für Krystallographie I, 125, wo die Beobachtungen von Laubenheimer, v. Richter u. A. zusammengestellt sind; s. a. Lellmann, diese Berichte XV, 2835.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1452, Anm.

wonnen. Ferner wurde eine grössere Menge der Säure nach dem Pressen für sich mit etwas Wasser geschmolzen und nach nochmaligem Pressen durch längeres Bewahren auf einem Trichter innerhalb eines zuerst trockenem, nachher feucht gehaltenen, grossen Glasgefässes, wobei ein gewisser Theil abfloss, gereinigt und dann über Schwefelsäure getrocknet (Probe VI). Die durch Abfließen gereinigte farblose Säure gab beim Destilliren mit einem Zincke-Geissler'schen Thermometer bei 147 mm Druck circa $\frac{1}{10}$ unterhalb 184° , worauf fast alles zwischen 185 und 187° übergieng.

I. 0.4319 g der bei 185 — 187° destillirten Portion gaben nach dem Lösen, Eintrocknen und Glühen mit kohlen saurem Natron 0.6528 g Chlorsilber.

II. 0.2945 g gaben 0.4441 g Chlorsilber.

Dies entspricht 37.38 und 37.29 pCt. Chlor, während die Formel $C_2H_3ClO_2$ 37.54 pCt. verlangt.

Bei nochmaligem Destilliren gieng sehr wenig unterhalb 185° , der Rest bei 185 — 187° über.

Die über Schwefelsäure einige Zeit getrockneten Proben III—VI schmolzen, als Körnchen in nachher zugeschmolzene Röhren eingefüllt, bei 62 — $64\frac{1}{2}^{\circ}$,¹⁾ indem bei 62 — 63° ein sichtbares Feuchtwerden eintrat, bis bei langsamem Steigen des Wasserbades (circa 5 Minuten auf 1 Grad) alles geschmolzen war. Die Proben I und II zeigten dieselbe Erscheinung bei einer um 1 Grad niedrigeren Temperatur.

Wenn die wieder erstarrten Säuren zum zweiten Male geschmolzen wurden, zeigte sich in den meisten Fällen ein niedrigerer Schmelzpunkt von meist 53 — 54° , und dies war besonders dann der Fall, wenn das Wasserbad bei der ersten Erhitzung erheblich über 65° erwärmt worden war (67 — 70°), weniger sicher, wenn die Temperatur nur auf 65° gekommen war; hatte man dagegen vor der zweiten Schmelzung in die erstarrte Masse mittelst eines Platindrahtes eine Spur krystallisirte Monochloressigsäure gebracht, so war der Schmelzpunkt wieder derselbe geworden wie zu Anfang, nämlich 62 — 64° , und die bei gegen 54° schmelzende Modification war in die ursprüngliche zurückverwandelt.

Diese Umwandlung findet sehr schnell statt; und man beobachtet die Erscheinung, welche mich vor 8 Jahren den doppelten Schmelzpunkt der Monochloressigsäure vermuthen liess, nämlich ein Weisser- oder Opakerwerden durchzieht sehr schnell und deutlich sichtbar die Probe.²⁾

¹⁾ Geissler-Müller'sches Thermometer.

²⁾ Ein bei Berührung mit einem Glasstabe eintretendes Porzellanartigwerden schon gebildeter Krystalle hat R. Hoffmann bereits bemerkt (Ann. Chem. Pharm. 102, 4).

Um die Zeit, welche diese Umwandlung erfordert, ungefähr zu präcisiren, habe ich ein längeres Schmelzröhrchen mit flüssiger Säure durch Aufsaugen gefüllt und die Säure nach dem Erstarren mit einer Spur der stabilen Modification berührt, worauf die $9\frac{1}{2}$ cm lange Schicht in 21 Secunden umgewandelt war.

In einem weiteren mit geschmolzener Säure gefüllten U-Rohre gelang es mir nicht, die labile Modification zu erhalten; die letztere bildete sich überhaupt um so leichter, je enger die Schmelzröhrchen waren, und es zeigten sich im allgemeinen dieselben auffallenden Erscheinungen, wie u. A. bei der α - β -Brompropionsäure, z. B. das Umwandeln eines durch ein Luftbläschen von dem übrigen Inhalt eines Schmelzröhrchens getrennten Theiles, während der Rest nicht umgewandelt war.

Auch unter dem Mikroskop ist das Durchschieszen der krystallisirten labilen Säure durch die stabile Modification beim Berühren der auf dem Objectträger unter einem Deckgläschen geschmolzenen und erstarrten Säure mit einer Spur der ursprünglichen Krystalle sehr deutlich und hübsch sichtbar, und es findet die Umwandlung noch schneller als die analoge Umwandlung der α - β -Brompropionsäure statt.

Diese Umwandlung zeigt sich ebenfalls bei höherer Temperatur und zwar oberhalb des Schmelzpunktes der labilen Modification, denn, wenn man in ein Schmelzröhrchen mit der labilen Modification, während es sich in Wasser von 55 — 58° befindet und folglich flüssig ist, nach dem Oeffnen desselben eine Spur der stabilen Krystalle bringt, krystallisirt die vorher flüssige Säure sehr bald wenigstens grösstentheils, um erst bei weiterem Erhitzen wieder zu schmelzen.

Da die oben angegebenen Schmelzpunkte (53 — 55° und 62 — 65°) nicht so präcis sind, wie wohl wünschenswerth, versuchte ich zuerst, um eine eventuell vorhandene, kleine Menge Feuchtigkeit auszuschliessen, das Schmelzen in einem mit einem Behälter mit Schwefelsäure zusammengelötheten Schmelzröhrchen, und zwar nach vorherigem Trocknen bei 40° im Vacuum, doch es zeigte sich keine Aenderung.

Wohl aber zeigte sich die Schmelzungstemperatur auf ein geringeres Intervall zusammengedrängt, als ich das Erwärmen des Wasserbades noch langsamer ausführte und die Temperaturen $\frac{1}{2}$ Stunde bis 1 Stunde mittelst eines sehr grossen Wasserbades und eines Thermoregulators constant erhielt.

Auf diese Weise gelang es mir, wenn auch sehr allmählich bei 62.5 — 63.2° völlige Schmelzung zu erhalten, während dies bei 62° nicht erreicht wurde, und zwar zeigten die nach dem beschriebenen Reinigen durch Ablaufen auf dem Trichter noch 1 oder 2 Mal destillirten Proben um 0.5° höhere Schmelzpunkte als die nicht wieder destillirten Säuren, nämlich 63 — 63.2° .

Zugleich habe ich grössere Mengen auf den Erstarrungspunkt geprüft, indem ich die auf 61—62° erkaltete Säure mit einer Spur der stabilen Krystalle und einem Thermometer rührte, worauf während des Erstarrens das Thermometer meist auf genau 62°, in einmal destillirter Säure auf 62.5°, in zweimal destillirter Säure wieder auf 62° stieg.

Hiernach liegt der Erstarrungspunkt der stabilen Modification bei 62—62.5°, während der Schmelzpunkt der verschiedenen Proben bei 62.5—63.2° lag; es fallen also diese beiden Punkte nicht völlig zusammen, doch ist der Unterschied sehr gering.

Die labile Modification, welche bei den früheren Prüfungen bei 52—55° oder sogar noch etwas höher schmolz, wurde, als ich sie mittelst des Thermoregulators eine Stunde lang auf wenig über 52° erhitzte, flüssig, so dass man ihren Schmelzpunkt bei 52—52.5° oder 10¹/₂ Grad niedriger als den Schmelzpunkt der stabilen Säure annehmen kann.

Der Schmelzpunkt der Monochloressigsäure ist von Gal¹⁾ bei gegen 45° gefunden worden, R. Hoffmann²⁾ giebt dagegen an, dass der Erstarrungspunkt bei 62° liegt, und fügt hinzu, dass ein in die erstarrende Säure eingeführtes Thermometer vorübergehend auf 63 bis 64° steigt.

Wie angegeben, habe ich letzteres nicht beobachtet, im übrigen dagegen stimmen meine Beobachtungen sehr gut mit denen R. Hoffmann's überein.

In Betreff der Krystallform der Monochloressigsäure führt Gal an, dass die genannte Säure bald Nadeln, bald Tafeln (also wohl verschiedene Formen je nach der vorliegenden Modification) bildet.

Die Schmelzpunktsdifferenzen, welche ich gefunden habe, je nachdem ich die Operation wie gewöhnlich in einem Bade mit langsam steigender Temperatur oder aber in einem Bade mit ganz constanter Temperatur ausführte, lassen Zweifel in Hinsicht mancher Schmelzpunktsbestimmungen aufsteigen, da diese Bestimmungen wohl meistens ohne Thermoregulator, höchstens mit gegen das Ende fortgenommener Flamme ausgeführt werden, so dass der Thermometerstand wohl einige Minuten, aber nicht längere Zeit, constant bleibt. Es ist deshalb möglich, dass einige Schmelzpunktsangaben der Literatur um etwas erniedrigt werden müssen, und zu wünschen, dass besondere Sorgfalt in der Richtung, wie ich sie angegeben habe, bei diesen Operationen angewandt werde.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 66, p. 189.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 102, 6.