

**408. Ernst Beckmann und Maria Maxim:
Chloralhydrat und Bromalhydrat als kryoskopische bzw.
ebullioskopische Lösungsmittel.**

[Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1914.)

Die Anregung zu den folgenden Versuchen gaben krystallisierte Dextrine von H. Pringsheim¹⁾, über deren Molekulargewichtsbestimmung in einer Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft diskutiert wurde. Dabei erinnerte der eine von uns (E. Beckmann) an die große Lösekraft des Chloralhydrats gegenüber Kohlehydraten. Seit langem wird eine konzentrierte, etwa 75-prozentige Lösung von Chloralhydrat zur Aufhellung mikroskopischer Präparate verwendet. Stärke und sogar Cellulose werden bei längerem Verweilen darin durchscheinend bis durchsichtig.

**1. Versuche zu kryoskopischen Bestimmungen
in Chloralhydrat.**

Schon vor langer Zeit hat E. Beckmann in Gemeinschaft mit A. Sichler kryoskopische Versuche mit Chloralhydrat als Lösungsmittel ausgeführt, diese dann aber wieder aufgegeben, da sich die Einstellungen der Erstarrungspunkte zu unsicher erwiesen.

Inzwischen ist die Aufklärung dafür durch W. J. Pope²⁾ gebracht worden, welcher, angeregt durch thermochemische Bestimmungen von Berthelot³⁾, gezeigt hat, daß geschmolzenes Chloralhydrat zunächst in Nadeln krystallisiert, dann aber allmählich in eine andre, tafelförmig krystallisierende Modifikation übergeht. Bei Zimmertemperatur nimmt diese Umwandlung Tage in Anspruch, Abkühlen auf -18° beschleunigte den Vorgang erheblich.

Neuere, eigene Versuche, zu einheitlichen Abscheidungen und Temperatureinstellungen zu gelangen, waren wieder erfolglos.

2. Ebullioskopische Bestimmungen in Chloralhydrat.

Bekanntlich besitzt das Chloralhydrat nur geringe Beständigkeit und neigt zum Zerfall in Chloral und Wasser. Bei Verwendung von gefrierendem Benzol als Lösungsmittel fand E. Beckmann⁴⁾ das Molekül des Chloralhydrats normal, in Lösungen von gefrierendem Eisessig aber gespalten. Daß beim Sieden des Chloralhydrats (Sdp. 96.5°) die Hauptmenge des Wassers abgespalten wird, darf ebenfalls als nachgewiesen gelten. Eine auffallende Beobachtung hat

¹⁾ B. 46, 2959 [1913].

³⁾ C. r. 85, 11 [1877].

²⁾ Soc. 75, 455—465 [1899].

⁴⁾ Ph. Ch. 2. 724 [1888].

Berthelot¹⁾ gemacht. Danach soll Chloralhydrat in Wasser hineindestilliert, sich unter demselben als Öl abscheiden, um alsbald kristallinisch zu erstarren und beim Mischen in Lösung zu gehen. Wasserfreies Chloral lieferte im Gegensatz dazu unter Wasser ein Öl, das beim Mischen sich nicht sofort löste. Berthelot schließt daraus auf Verbindung mit Wasser schon im Gaszustande. Eine Wiederholung der Versuche ergab, daß Chloralhydrat-Dampf in kaltes Wasser geleitet, ein längere Zeit flüssig bleibendes Öl lieferte, dagegen der Dampf von wasserfreiem Chloral ein Öl, welches alsbald kristallinisch erstarrte und beim Bewegen des Wassers sofort in Lösung ging.

Im Siedeapparat wird jedenfalls eine sichtbare Trennung von Chloral und Wasser nicht bemerkt. Aus dem Rückflußkühler fließt eine durchaus klare Flüssigkeit ab.

Bereits 1902 hat L. Bruner²⁾ Chloralhydrat als ebullioskopisches Lösungsmittel benutzt und gefunden, daß Dibrom-benzol und Naphthalin nach der Formel $K = 0.02 \cdot T^2/w$ zur Verdampfungswärme 128.8 führten, während Berthelot calorimetrisch 132.4 fand.

Die entsprechenden ebullioskopischen Konstanten berechnen sich zu $K = 21.2$ bzw. 20.6. Eigene Versuche mit Naphthalin haben zu folgenden Werten geführt:

Siedeversuche in Chloralhydrat (Figur 1³⁾).

Apparat mit elektrischer Heizspirale und Luft-Kühlrohr. Heizstrom 7 Volt 2 Amp.

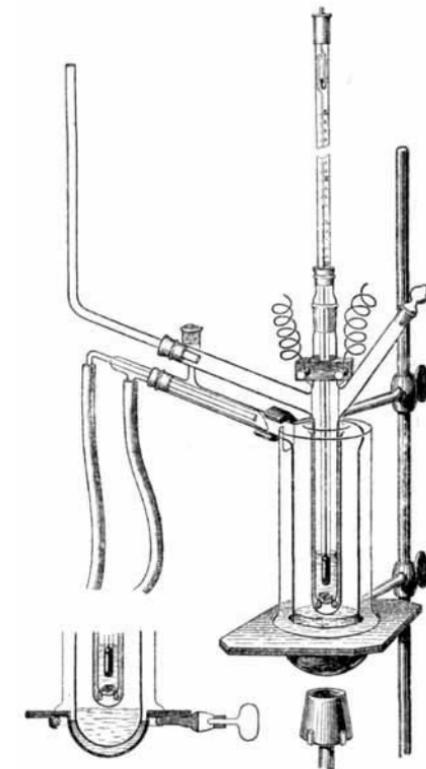


Fig. 1. Siedeapparat mit elektrischer Heizung, Luftkühlung, äußerem Dampfmantel und Metallheizbad. ($\frac{1}{6}$ wirkl. Größe.)

Heizmantel: Wasser; Heizbad: Woodsches Metall. Einstellung erfolgt schnell.

¹⁾ C. r. 85, 14 [1877].

²⁾ C. 1902, I, 978. (Die Originalabhandlung ist uns nicht zugänglich.)

³⁾ Vergl. E. Beckmann und O. Liesche, Ph. Ch. 88, 25 [1914].

1. Bestimmung der Konstante mit Naphthalin, $C_{10}H_8 = 128$.

g Chloralhydrat	g Naphthalin (Einzelmengen addiert)	Erhöhung	gef. Konstante
30.0	0.2631	0.160	23.4
	0.5444	0.320	22.6
	0.8478	0.492	22.3
	1.1118	0.657	22.7
30.0	0.5087	0.313	23.6
	0.7492	0.446	22.9
	1.0218	0.588	22.1
		Mittel	22.8

2. Bestimmungen von Molekulargewichten $K = 22.8$.

g Substanz (Einzelmengen addiert)	Er- höhung	gef. Mol.-Gew.	g Substanz (Einzelmengen addiert)	Er- höhung	gef. Mol.-Gew.
30 g Chloralhydrat, gelöst: Thymol = $C_{10}H_{14}O = 150$.			30 g Chloralhydrat, gelöst: Glykose = $C_6H_{12}O_6 = 180$.		
0.2027	0.116	132.8	0.2176	0.092	179.8
0.4494	0.258	132.4	0.5176	0.210	187.3
0.6961	0.401	131.9	0.7459	0.332	170.7
0.9203	0.522	134.0	30 g Chloralhydrat, gelöst: Rohrzucker = $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$.		
1.2432	0.691	136.7	0.2734	0.145	143.3
30 g Chloralhydrat, gelöst: Hydrochinon = $C_6H_6O_2 = 110$.			0.5784	0.295	149.0
0.2090	0.120	132.4	0.9571	0.497	146.4
0.4887	0.288	129.0	0.3820	0.174	166.9
0.7752	0.475	124.0	0.6384	0.310	156.5
1.0360	0.631	124.8	1.0552	0.491	163.3

Geht man zu Verbindungen mit Hydroxylgruppen über, so scheint das Wasser des Chloralhydrats sich event. auch hydrolytisch betätigen zu können. Thymol, Hydrochinon und Glykose lieferten annähernd normale Molekulargewichte, Rohrzucker dagegen Werte, die auf starke Aufspaltung deuten.

Unter diesen Umständen erscheint auch das Molekül von sogenannter löslicher Stärke, welches entsprechend der Formel $4(C_6H_{10}O_5)$ gefunden wurde, unsicher. Für die Verwendung von Chloralhydrat als Lösungsmittel ist die relativ kleine Konstante und die Neigung zur Hydrolyse, welche durch Salzsäurebildung befördert wird, nicht günstig und gaben Veranlassung, auch Versuche mit Bromalhydrat anzustellen. Auch dieses erwies sich als ein Lösungsmittel für Stärke.

3. Kryoskopische Bestimmungen in Bromalhydrat.

Thermochemische Untersuchungen von L. Bruner¹⁾ hatten darauf hingedeutet, daß auch bei Bromalhydrat Schmelzpunktsisomerie vorliege. W. J. Pope (a. a. O.) konnte indessen dartun, daß es sich hier nur um Krystalle mit oder ohne Krystallwasser handle. Aus wäßrigen Lösungen krystallisiert die Verbindung $\text{CBr}_3 \cdot \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ vom Schmp. 46° . Nach dem schon in trockner Luft erfolgenden Abdunsten des Krystallwassers und dem Krystallisieren aus wasserfreiem Chloroform wird die Verbindung ohne Krystallwasser mit dem Schmp. 53.5° erhalten. Bei den wasserfreien Präparaten waren aber keine Andeutungen von Isomerie mehr zu beobachten. Trotz des festen Schmelzpunktes bieten jedoch die kryoskopischen Bestimmungen nicht unerhebliche experimentelle Schwierigkeiten.

Die relativ kleine latente Schmelzwärme, die dickflüssige Beschaffenheit des geschmolzenen Präparates, die träge Krystallisation und der langsame Wärmeausgleich machen es schwer, eine sichere Thermometereinstellung zu erhalten. Auf die Konstanz der Außentemperatur ist das größte Gewicht zu legen. Zur Beschleunigung der Krystallisation wird am besten gleich zu Anfang eine größere Menge von zerriebenem krystallisiertem Material in das unter den Schmelzpunkt abgekühlte Bromalhydrat eingimpft, bei den mit einander zu vergleichenden Versuchen in genau übereinstimmender Weise gerührt und der Temperaturanstieg bis zum Umkehrpunkt beobachtet. Mit der Zunahme von eingetragener Substanz in der Lösung tritt die Krystallisation gewöhnlich leichter ein, so daß dann vom Einimpfen ganz abgesehen werden kann.

Die Außentemperatur ließ sich sehr bequem mit dem kürzlich beschriebenen Manostat²⁾ regulieren. Als Heizflüssigkeit diente Methylalkohol, Sdp. 66° . Durch teilweises Evakuieren wird die Temperatur auf 45° herabgedrückt und das Gefrieren des Bromalhydrats durch Einimpfen eingeleitet, nachdem es auf 1° unter seinen Gefrierpunkt abgekühlt ist. Die Schmelze erscheint zunächst für sich farblos; nach einigen Bestimmungen tritt aber, weniger oder mehr, eine bräunliche Färbung ein, welche mit einer geringen Zersetzung unter Säuerung verbunden ist.

Von den nachfolgenden Bestimmungen zeigten dies besonders die Bestimmungen mit Thymol, Resorcin und Rohrzucker.

¹⁾ C. r. 120, 914 [1895].

²⁾ E. Beckmann und O. Liesche, Ph. Ch. 88, 13 [1914].

Gefrierversuche in Bromalhydrat.

Apparat mit elektromagnetischem Rührer, Heizmantel und Manostat. Beim Einimpfen zugesetztes Lösungsmittel wurde für die Berechnung addiert.

1. Bestimmung der Konstante mit Campher, $C_{10}H_{16}O = 152$.

g Bromalhydrat	g Campher (Einzelmengen addiert)	Erniedrigung	gef. Konstante
35.4	0.2223	unsicher	—
35.5	0.4852	1.037	115.3
35.5	0.7349	1.487	109.2
35.5	1.1869	2.380	108.2
35.5	1.6544	3.332	108.7
			Mittel 110.4

2) Bestimmungen von Molekulargewichten $K = 110.4$.

g Bromalhydrat	g Substanz (Einzelmengen addiert)	Erniedrigung	gef. Mol.-Gew.
Gelöst: Thymol = $C_{10}H_{14}O = 150$.			
30.1	0.1804	0.375	176.4
30.2	0.4054	0.810	183.0
Gelöst: Resorcin = $C_6H_6O_2 = 110$.			
30.2	0.2244	0.744	110.3
30.3	0.4486	1.354	120.9
Gelöst: Glykose = $C_6H_{12}O_6 = 180$.			
32.2	0.2907	0.787	126.6
32.3	0.6409	1.781	123.0
Gelöst: Rohrzucker = $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$.			
32.2	0.1448	0.255	194.7
32.2	0.5721	1.010	194.2

Die mit Campher bestimmte zuverlässigste Konstante beträgt 110.4 und entspricht einer latenten Schmelzwärme $w = 19.31$ cal. Die von L. Bruner gefundene Schmelzwärme $w = 16.9$ kann nicht zum Vergleich herangezogen werden, da sie sich anscheinend auf das wasserhaltige Präparat vom Schmp. 46° bezieht¹⁾.

Den Fehlern bei der Bestimmung ist es zum Teil zuzuschreiben, daß die erhaltenen Molekulargewichte dem normalen Wert nicht

¹⁾ B. 27, 2106 [1894].

befriedigend entsprechen. Bei Glykose und besonders Rohrzucker dürften die Abweichungen durch beginnende Zersetzung mitveranlaßt sein. Die größere Neigung des Bromalhydrats sich zu zersetzen, gestattete nicht, ebullioskopische Versuche anzustellen.

Zusammenfassung.

Für die Praxis kommen beim Chloralhydrat nur ebullioskopische, beim Bromalhydrat nur kryoskopische Bestimmungen in Betracht. Beim Chloralhydrat sind wegen der kleinen Konstanten die Temperaturdifferenzen nicht sehr groß, die Bestimmungen bieten aber keine experimentellen Schwierigkeiten. Die leichte Wasser- und Salzsäure-Abspaltung läßt es jedoch geraten erscheinen, die Resultate mit einiger Vorsicht zu betrachten.

Bromalhydrat darf nur in trockenem Zustande verwendet werden. Um sichere Werte zu erhalten, ist auf Außentemperatur, Beschleunigung der Krystallisation sowie auf gleichmäßiges Arbeiten genau zu achten. Die Neigung zur Zersetzung tritt hier noch leichter auf als beim Chloralhydrat.

Die gefundenen Konstanten bzw. latenten Wärmen sind die folgenden:

K		w	
ebullioskopisch	kryoskopisch	ebullioskopisch	kryoskopisch
Chloralhydrat 22.5	—	121.4	—
Bromalhydrat —	110.4	—	19.31

409. Emil Abderhalden und Egon Eichwald: Versuche über die Darstellung optisch-aktiver Fette. II.¹⁾: Synthese von optisch-aktivem Monobromhydrin, Epiphydrinalkohol, Aminopropandiol und Propionin.

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1914.)

Die Darstellung optisch-aktiver Fette erschien als leichte Aufgabe, nachdem es uns gelungen war, optisch-aktives Dibromhydrin

¹⁾ I. Mitteilung: B. 47, 1856 [1914].