

(Schluß 8) ist natürlich auch bei der Berechnung der „freien Energie“ eines Kristallhydrats unbedingt zu beachten.

10. Die calorimetrischen Daten geben manchen Aufschluß über die Bindungsart der einzelnen Kristallwassermolekeln.

11. Das meiste Kristallwasser ist bei den Sulfaten so schwach gebunden, daß es namentlich bei Anwendung eines Luftstroms, wie das Hofmann und Wanjukow (s. Tabelle 2) bewiesen, in auffallender Weise bei Temperaturen unter 100° entweicht, so daß die entsprechenden Monohydrate entstehen, während Alaun unter diesen Bedingungen die Bildung eines Tetrahydrats anstrebt.

12. Soda und Glaubersalz geben an einen kalten Luftstrom alles Kristallwasser ab, was bei Soda zur Bildung des sogenannten Monohydrats führt und beim Glaubersalz zur Bildung des Anhydrids.

#### B. Schlüsse speziellen Charakters.

1. Das Monohydrat der Soda ist als das sekundäre Natriumsalz der Orthokohlensäure zu betrachten, und hierauf beruht die Widerstandsfähigkeit der 10. Mol. Wasser gegenüber der Wirkung eines trocknen Luft- oder Gasstroms. Die Bruttoformel des Monohydrats (Strukturformel s. o.) ist deshalb  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{CO}_4$ . Eine analoge Formel kommt dem Monohydrat des Kaliumcarbonats zu.

2. Das an der Luft und selbst über Schwefelsäure so beständige Dihydrat ist als Monohydrat des sekundären Orthocarbonats zu betrachten, und deshalb ist seine Formel:  $(\text{Na}_2\text{H}_2\text{CO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

3. In der Soda sind somit nur 8 Mol. als „wahres“ Kristallwasser gebunden, die durch einen kalten Luftstrom auch glatt vertrieben werden, oder an der Luft entweichen. Das ist natürlich sowohl bei der tensimetrischen Untersuchung der Soda als bei der Bestimmung der „freien Energie“ derselben zu beachten.

4. Beim Behandeln der Soda mit siedendem Alkohol entsteht das Sesquihydrat. Ein analoges Hydrat gibt bekanntlich auch Kaliumcarbonat.

An dieser Stelle ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Kollegen N. D. Zelinsky, A. E. Tschitschibabin, A. A. Jakowkin und B. I. Sbarsky meinen herzlichsten Dank für das meiner Arbeit zugewandte rege Interesse auszusprechen. — Auch kann ich nicht umhin, hier in Dankbarkeit und Verehrung eine Erinnerung aus den frohen Tagen meiner Studienzeit (1894) anzuführen, als es mir vergönnt war, Prof. Dr. Walden als Lehrer zu haben: ihm verdanke ich die Idee von der relativen Belastung der Molekel (damals, soviel ich mich erinnere, handelte es sich um einen Vergleich der Eigenschaften des Tri- und Tetranitromethans), die sich für die vorliegende Arbeit so fruchtbar erwies. [A. 329.]

#### Literaturnachweis:

- 1) Ztschr. angew. Chem. **39**, 1345 [1926]; **40**, 110 u. 836 [1927].
- 2) C. v. Rechenberg, Die frakt. Destill. in Theorie u. Praxis 1923, 56; Jahrestabellen physik., chem. u. techn. Konst. (Leipz. 1912), **3**, 354.
- 3) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab. 1912, 896.
- 4) Ebenda, 897.
- 5) Ebenda, 898.
- 6) Chemiker-Kal. 1917, **2**, 224.
- 7) J. Thomsen, Journ. prakt. Chem. (2) **18**, 1 [1978]; zit. nach Arrhenius, Theorien d. Ch. (russ.) 1907, 59.
- 8) Zit. nach Fedotjew (s. Fußn. 9).
- 9) N. I. Andrussow, N. S. Kurnakow u. A. Karabugas u. dessen ind. Bedeut. Petrogr. 1922 (Kap. 8), 99—102.
- 10) Ostwalds Klassik. d. exakt. Wiss., Nr. 94, 30—32, 14—15; Ostwald, Lehrb. d. anorg. Chem. (russ.), Moskau 1914, 495.
- 11) Chem. Ztrbl. 1926, II, 2404.
- 12) Chem.-Kal. 1917, **2**, 224.
- 13) W. Ostwald, Grundl. d. anorg. Chem. (russ.), Moskau 1914, 460.
- 14) V. v. Richter, Lehrb. d. anorg. Chem. (Bonn 1889), 318.
- 15) E. Mitscherlich, Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., 1844, 565; zit. nach E. Cohen, J. H. van't Hoff, (Leipz. 1899), 30.
- 16) J. H. van't Hoff, Wie die Theorie d. Lös. entstand. Rede in d. Deutsch. chem. Ges. 1893; Cohen, l. c. 29.
- 17) Jakowenko, Ztschr. Unters. Lebensmittel **49**, 360 bis 370; Chem. Ztrbl. 1925, II, 2010.
- 18) E. Moles, Das Molarvol. d. Kristallwassers in d. kristallis. Hydraten, Chem. Ztrbl. 1926, I, 2527.
- 19) Arrhenius, l. c. 60.
- 20) Lescoeur, Ztschr. physikal. Chem. **2**, 761 [1888]; Ann. chem.-phys. (7) **9**, 543 [1890].
- 21) Lescoeur, C. r. **103**, 1260.
- 22) Lescoeur, zit. nach Fedotjew, l. c.
- 23) Frowein, Ztschr. physikal. Chem. **1**, 1 [1887]; Landolt-Börnstein, l. c. 1923.
- 24) Ebenda.
- 25) Ebenda.
- 26) Fotte u. Scholes, Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 1309 [1911]; L. B. 1923.
- 27) Ann. Physik Chem. (3) **1**, 39 [1877]; zit. nach Arrhenius, l. c. 59.
- 28) Ephraim u. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1088 [1917]; L. B. 1923.
- 29) V. v. Richter, l. c. 379.
- 30) W. Ostwald, l. c. 619.
- 31) K. A. Hofmann, Lehrb. d. anorg. Chem., 4. Aufl. (Braunschweig 1922), 363, 365, 482, 530.
- 32) Compt. rend. Acad. Sciences **66**, 194 [1868]; Arrhenius, l. c. 128.
- 33) Chemiker-Kal. 1927, **2**, 289.
- 34) Ebenda.
- 35) H. v. Helmholtz, Ann. Physik Chem. (3) **3**, 201 [1878]; Arrhenius, l. c. 50—62.
- 36) J. H. van't Hoff, Chemische Grundlehren (herausg. von E. Cohen), 1912, 16—22; Arrhenius, l. c. 129.

## Beitrag zur katalytischen Chlorierung von Eisessig.

Von HORST BRÜCKNER.

Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 23. April 1927.)

Bei Studien über die Chlorierung von Eisessig zu Monochloressigsäure mit Katalysatoren wurde gefunden, daß sich Eisessig in einfachster Weise ohne jede Einwirkung von Licht mit quantitativer Ausbeute in Monochloressigsäure<sup>1)</sup> überführen läßt, wenn als Katalysator ein Gemisch von Jod, rotem Phosphor und Phosphor-pentachlorid angewandt wird, während die bisher be-

kannten Verfahren zur katalytischen Chlorierung, in Gegenwart von Schwefel oder Sulfurylchlorid, rotem Phosphor oder Jod durchgeführt, stets einer Bestrahlung mit Sonnen- oder ultraviolettem Licht bedurften. Obenerwähnte Katalysatoren allein oder nur zu zweit angewandt, sind jedoch auch ohne Lichtbehandlung fast unwirksam.

Der Vorteil dieses neuen Verfahrens besteht darin, daß die Chlorierung in kürzester Zeit quantitativ be-

1) D. R. P. ang.

endet ist. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen zur einer festen kristallinen Masse, so daß es zweckmäßig ist, nach Beendigung der Chlorierung sofort mit Eisessig zu verdünnen und von dem am Boden des Gefäßes befindlichen Phosphor zu dekantieren, worauf sich beim Erkalten die Monochloressigsäure in gut ausgebildeten Kristallen ausscheidet, während die Katalysatoren in der Mutterlauge gelöst verbleiben. Zur völligen Reinigung des Rohproduktes kann dieses kurz mit Eisessig abgedeckt werden und ist daraufhin schmelzpunktrein. Mutter- und Decklauge können nach

Ergänzung der in geringer Menge verlorengegangenen Katalysatoren einer neuen Chlorierung zugeführt werden.

200 g Eisessig werden mit 2 g Jod, 10 g Phosphor-pentachlorid und 5 g rotem Phosphor auf 100° erhitzt, und es wird 2 Stunden lang Chlor eingeleitet, darauf vom Phosphor dekantiert, mit 50 g Eisessig verdünnt, nach Erkalten die Monochloressigsäure abgesaugt und mit wenig Eisessig nachgewaschen, worauf 170 g schmelzpunktreines Produkt vorliegt, während der restliche Anteil in der Mutterlauge zurückgeblieben ist. [A. 65.]

## Einige Bemerkungen über Explosionen mit Benzazid.

Von F. BERGEL, Freiburg i. B.

(Eingeg. 13. Mai 1927.)

Vor fast einem Jahre ereignete sich anlässlich einer Darstellung von Phenylecyanat aus Benzazid im organischen Praktikum des Freiburger chemischen Universitätslaboratoriums eine Explosion, die bei zwei Studierenden schwere Augenverletzungen zur Folge hatte.

Im Zusammenhange mit einer Veröffentlichung H. Staudingers<sup>1)</sup> über Erfahrungen bei Explosionen schien es wünschenswert, Versuche anzustellen, um sich einen Überblick über die möglichen Ursachen dieses unglücklichen Zufalles zu verschaffen. H. Wieland<sup>2)</sup> hat bereits vor einiger Zeit durch eine Notiz in dieser Zeitschrift die Frage vom präparativen Standpunkt aus erledigt. Hier folgen nun kurz die hiesigen Beobachtungen.

Das Benzazid wurde nach Gattermann-Wieland „Praxis des organischen Chemikers“ S. 135, vom Benzoessäureäthylester ausgehend, über das Hydracid wie üblich dargestellt. Es zeigte sich nun, daß bei rohem Acid aus rohem Hydracid, indem es der Erhitzung in dünnwandigen Reagenzgläsern ausgesetzt wurde, zwischen rund 120 und 165° Explosion, bei tieferen oder entsprechend höheren Temperaturen Verpuffung eintrat, während sowohl rohes Acid aus umkristallisiertem Hydracid, als auch sorgfältig gereinigtes Acid zwischen 90 und 230° nur verpuffte. Wurde dagegen das Acid in das auf eine bestimmte Temperatur vorerwärmte Gefäß eingeworfen, so trat bei allen Proben bloß eine mehr oder weniger starke Verpuffung auf. Andererseits zersetzten sich bei der ersten Versuchsreihe auch die gereinigten Proben, wenn sie vorher mit dem Glasstab etwas zusammengepreßt waren, explosionsartig. Aus diesen Tatsachen ging, wie ja schon von anderen ähnlichen Körpern bekannt war, hervor, daß die Explosivität des Benzazids durch geringe Verunreinigungen und durch die Enge des verfügbaren Raumes gesteigert wird. Ferner dürfte die

Beobachtung Staudingers<sup>3)</sup> über die Existenz eines Explosionsintervalls durch die erste Versuchsreihe eine neue Stütze erfahren. Ob diese Erscheinung, wie H. Kast<sup>4)</sup> es meint, auf das Leidenfrostsche Phänomen zurückzuführen ist, kann in diesem Falle nicht erörtert werden, bevor nicht die Versuche über den Rahmen einer kurzen Prüfung hinausgehen.

Was die Untersuchung der Stickstoffabspaltung in Lösungsmitteln im Hinblick auf die eventuelle Darstellung von Phenylecyanat anlangt, so wurde in Doppelversuchen festgestellt, daß das Durchleiten von Kohlendioxyd, so wie es schon G. Schroeter<sup>5)</sup> als Versuchsanordnung angibt, die Stickstoffabspaltung etwas beschleunigt: 0,2 g Acid in 3 cm Xylol auf 80° erwärmt, gab in 1½ Stunden die theoretische Stickstoffmenge ab. Der Gegenversuch ohne Kohlendioxyd lief noch zehn bis zwanzig Minuten weiter, ehe die Abspaltung beendet war. Die Frage, ob die Wirkung des Kohlensäurestromes eine rein mechanische oder vielleicht, im Hinblick auf die interessanten Untersuchungen von Staudinger und Meyer<sup>6)</sup> über die Umsetzung von Aciden, chemischer Natur wäre, konnte im ersteren Sinne beantwortet werden. Stickstoff-, Wasserstoff-, Kohlendioxydgasstrom verursachten die gleiche Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung.

Abschließend ist zu sagen, daß in den meisten Fällen der ruhige Verlauf der Operation sicher ist. Es ist gewiß, daß ein junger Organiker die Curtiusche Reaktion im Praktikum kennenlernen und mit heiklen Stoffen umzugehen, sich angewöhnen soll. Angesichts der verblüffend langen Dauer der Stickstoffabspaltung dürfte es aber nicht ratsam sein, im Laboratorium größere Mengen Phenylecyanat aus Benzazid darzustellen, da das Verfahren mit Phosgen und Anilinchlorhydrat sowohl harmloser als auch wirtschaftlicher ist. [A. 60.]

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 35, 657.

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 900.

<sup>3)</sup> l. c. <sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. 36, 402. <sup>5)</sup> B. 42, 2339.

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 2, 635.

## Verunreinigung von chinesischem Eigelb durch Insekten.

Von Dr. FRANZ HUNDESHAGEN.

Institut für angewandte Chemie und Mikroskopie von Dr. Hundeshagen & Dr. Sieber, Stuttgart.

(Eingeg. am 15. April 1927.)

Vor Jahren habe ich in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> in einer Notiz „Über einige Beobachtungen aus der Nahrungsmittel-Industrie, betreffend eigentümliche Anpassungen von Insekten“, eine Reihe biologisch bemerkenswerter neuer Tatsachen des Vorkommens gewisser Insekten auf Nahrungs- und Genußmitteln mitgeteilt. Im Folgenden möchte ich diese Beobachtungen er-

gänzen durch die Mitteilung eines Befundes an chinesischem Eigelb.

In einer von einem süddeutschen Nahrungsmittelwerk bezogenen größeren Sendung von trockenem chinesischem Eigelb zeigte sich in einigen Kisten der im übrigen tadellosen Ware eine sehr störende Verunreinigung durch abgestorbene Insekten verschiedener Art. Am zahlreichsten vertreten waren kleinere und größere (bis zu 5 und 6 mm messende), etwa 2 oder 3 Spezies angehörende, teils schwarze, teils grünblau metallisch

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1916 (29), Nr. 2, wirtschaftl. Teil, Seite 16.