

84. P. C. Marquart: Ueber die Polybromide der Tetraammoniumbasen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer classischen Abhandlung „Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen“ erwähnt Hofmann*) einer Reihe von Verbindungen, die er durch Einwirkung der Haloide auf die Tetraethylammoniumverbindungen erhalten hatte und für Substitutionsprodukte hielt, aber nicht näher untersuchte. Die Stelle lautet wörtlich:

„Die Einwirkung der verschiedenen Agentien auf die Tetraethylammoniumverbindungen veranlasst die Bildung einer Reihe sehr bemerkenswerther Substanzen. Chlor, Brom und Jod verwandelt die Basen in Substitutionsprodukte, in denen die basischen Eigenschaften des ursprünglichen Atoms erloschen sind. Unter diesen ist die Bromverbindung ausgezeichnet, welche aus Alkohol in langen prächtigen orangegelben Nadeln anschießt.“

Von diesen Verbindungen sind die Chloride und besonders die Jodide schon von Weltzin**) als die Polyhaloide der Tetraammoniumbasen erkannt und beschrieben worden, aber über die durch Einwirkung von Brom erhaltenen Substanzen war bis jetzt nichts Näheres bekannt.

Als ich in der Fabrik meines Vaters Aethylamin nach der Methode von Hofmann***) durch Erhitzen von wässrigem Ammoniak und Bromäthyl im Frankland'schen Digestor dargestellt hatte, wurde die vom Zersetzen des Bromid's mit Aetzkali restirende alkalische Bromkaliumlauge zur Wiedergewinnung des Letzteren mit Brom neutralisirt; hierbei entstand ein flockiger orangerother Niederschlag, der sich, wie ich gleich vermuthete, als das Tribromid des Tetraethylammoniums ergab.

Der Niederschlag verlor seinen starken Geruch nach Brom selbst nach häufigem Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft nicht ganz. Eine Verbrennung, zwei Stickstoff- und zwei Brombestimmungen der aus Alkohol umkrystallisirten und mehrere Tage über Schwefelsäure getrockneten Substanz führten zu der Formel $N(C_2H_5)_4Br_3$ des Tetraethylammoniumtribromid's.

Um die Bildung des Tetraethylammoniumtribromid's zu constatiren, wurde eine wässrige Lösung von Tetraethylammoniumbromid (bekanntlich entstehn bei der Einwirkung der Chloride, Bromide und Jodide der Alkoholradicale auf Ammoniak neben den salzsauren etc. Verbindungen das Mono-, Di- und Tri-Aethyl resp. Methylamine auch die betreffende Haloidverbindung der Tetraammoniumbase) mit Brom-

*) Annalen LXXVII. 274.

**) ibidem XCI. 33. und XCIX. 1.

***) ibidem LXXIII. 130.

wasser versetzt. Es entsteht sofort ein Niederschlag, derselbe ist anfangs hellroth und deutlich krystallisirt, wird aber auf Zusatz von mehr Brom voluminös, ballt zusammen und färbt sich dunkelkarminroth, auf dem Filter wird derselbe fast flüssig und auf ein Uhrglas gebracht, läuft er so vollständig zusammen, dass die noch anhaftende Lauge abgegossen werden konnte. Beim Liegen an der Luft ändert sich die Farbe und wird bedeutend heller. Der zuerst entstandene helle krystallinische Niederschlag ist Tribromid, welches sich bei Zusatz von mehr Brom in Pentabromid verwandelt; daraus wird schon beim Liegen an der Luft durch Verlust von Br_2 Tribromid regenerirt.

Das Tetraethylammoniumtribromid krystallisirt aus Alkohol in schönen hellorangerothern Nadeln, es löst sich leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff; in Chloroform ist es nur in bestimmtem Verhältniss löslich; zu viel zugesetztes Chloroform schwimmt farblos obenauf, so dass es fast scheint, als bilde sich eine Lösung von Chloroform in Tribromid.

Die Verbindung schmilzt bei 78°C . ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Ein Pentabromid des Tetraethylammonium scheint zu existiren, ist aber so unbeständig, dass es schon beim Liegen an der Luft Br_2 verliert.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Tribromid mit Brom, so scheiden sich Krystalle aus, die auf Zusatz von mehr Brom wieder verschwinden; nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit fast ganz zu einer Krystallmasse, dieselbe von Mutterlauge befreit änderte an der Luft wieder die Farbe und wurde heller. Eine Brombestimmung liess sie als Tribromid erkennen. Aus der Mutterlauge schieden sich nach längerer Zeit wohlausgebildete nadelförmige Krystalle von dunkelkarminrother Farbe aus, die sich an der Luft nicht veränderten. Aber mehrere Brombestimmungen ergaben einen Bromgehalt, welcher weder zum Tri- noch Pentabromid passt.

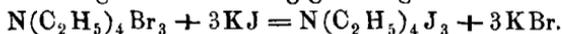
Beim Versetzen einer Lösung des Tribromid mit Brom in Chloroform scheidet sich eine dunkelkarminrothe Krystallmasse ab, welche ebenfalls an der Luft heller wird, und einen Bromgehalt zeigt, der zwischen dem des Tri- und Pentabromid's liegt, sich Letzterem aber bedeutend nähert.

Bei einem dritten Versuche wurde trockenes Tribromid mit ganz trockenem Brom übergossen, die Masse färbte sich dunkelkarminroth. Nachdem sie einige Minuten zur Verdunstung des überschüssigen Broms über Schwefelsäure gestanden, wurde sie analysirt. Der Bromgehalt ergab sich selbst für das Pentabromid zu hoch, was jedenfalls durch anhaftendes Brom veranlasst war.

Versetzt man eine alkoholische Lauge des Tribromid mit alkoholischer Jodlösung, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine Jod-

ähnliche Krystalle von Trijodid neben hell orangerothern von Tribromid ab.

Eine Lösung von Jod in Jodkalium und schon eine Jodkaliumlösung allein verwandelt das Tribromid in Trijodid, was die Eigenschaften des Niederschlages schon zur genüge beweisen, ausserdem aber auch durch eine Analyse nachgewiesen wurde. Die Reaction geschieht nach folgender Zersetzungsgleichung:



Will man diese Reaction als doppelten Austausch betrachten, so müssen die Anhänger gewisser Ansichten, welche als Beweis für die Fünfwerthigkeit des Stickstoff angeben, dass die Ammoniaksalze des doppelten Austausches fähig seien, consequenter Weise in diesem Falle den Stickstoff als siebenwerthig betrachten.

Die Methylbase liefert, wie zu erwarten war, mit Brom ebenfalls ein Tribromid, welches aber bedeutend weniger angenehme Eigenschaften zeigt, wie das der Aethylbase; schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzt sich dasselbe. Aus Bromkalium krystallisirt es in zu Federfahnen gruppirten Nadeln, welche sich nachdem an der Luft zersetzen.

Dass die Bromide der Methylbase weniger beständig sind, wie die der Aethylbase, ist um so auffallender, als bei den Jodiden das Umgekehrte der Fall ist. Während nämlich die Methylbase entschiedene Neigung zeigt, sogar ein Pentajodid zu bilden, liefert die Aethylbase uns ein schon nicht so beständiges Trijodid.

Beim Behandeln einer wässrigen Lösung der Methylbase mit Chlor konnte selbst nach anhaltendem Einleiten kein Polychlorid erhalten werden.

85. L. de Koninck: Ueber einen Saug-Apparat.

(Mitttheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 18. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Dieser Fig. I. gezeichnete Apparat beruht auf keinem neuen Princip; er ist vielmehr nur eine reducirte Modification der Bunsen'schen Saugpumpe, welche sich so schnell in den chemischen Laboratorien verbreitet hat.

In der von mir angegebenen Form ist der Apparat von dem Chemiker selbst ausführbar; er besteht aus einem Y förmig geblasenen Glasrohr *a*, dessen unterer Schenkel mit einem Rohr *bb*, von 2 bis 4 Millim. innerem Durchmesser mittelst Kautschuk in Verbindung steht. Der obere Theil von *b* ist spiralförmig gebogen, wie es die Figur zeigt.

Einer der oberen Schenkel von *a* ist mittelst eines Kautschuk-schlauches *c* mit einem Hahne einer Wasserleitung oder mit irgend einem Reservoir verbunden. Der dritte Schenkel steht mit den Appa-