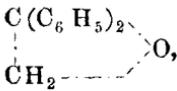
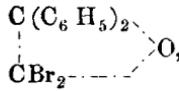


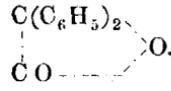
und Benzil ergibt sich leicht aus der Vergleichung ihrer rationellen Formeln:



Tolulylenoxyd

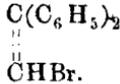


Zweifach gebromtes Tolulylenoxyd

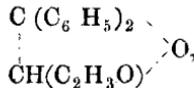


Benzil.

Der von Zinin aus dem Tolulylenoxyd mit Phosphorchlorid dargestellten Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}$ entspricht das schon früher von uns beschriebene gebromte Tolulylen



Letzteres haben wir diesen Winter bei starker Kälte in bei 25° schmelzenden Krystallen gewonnen. Beim Erhitzen auf 140° mit essigsäurem Silber und Eisessig entsteht daraus eine ölförmige Acetylverbindung



die bei Destillation unter Luftdruck unter Bildung von Tolulylen, bei der Destillation im Vacuum unter Bildung von Tolulylenoxyd sich zersetzt, mit Wasser bei 200° Tolulylenoxyd und Essigsäure, und mit weingeistigem Kali gekocht Essigsäure, Tolan, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, in Wasser liefert. Greifswald, 18. April 1870.

117. H. Topsøe: Ueber die Darstellung der wässrigen Bromwasserstoffsäure.*)

(Eingegangen am 20. April. Verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Wegen der grossen Heftigkeit, mit welcher Brom auf Phosphor einwirkt, hat man sich in den letzten Jahren bei der Darstellung der Bromwasserstoffsäure bemüht, die Anwendung des Phosphors ganz zu vermeiden — wie bei Mène's und Gladstone's Methoden — oder man hat wie Kekulé die Heftigkeit der Reaction durch Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff sehr vermindert.

Die ursprünglich zur Darstellung der gasförmigen Säure angewandte Methode lässt sich indessen vortheilhaft auch zur Darstellung ihrer wässrigen Lösung in beliebig grossen Quantitäten benutzen, wenn man nur statt des gemeinen Phosphors den amorphen anwendet und das Brom nach und nach in die Mischung von Phosphor und Wasser tröpfeln lässt. Zu diesem Zwecke wird der Phosphor in einem Kolben

*) Aus Tidsskrift for Physik og Chemie VIII. 65. 1869.

mit Wasser übergossen, während man einen Scheidetrichter, welcher in der Mündung durch einen Korkpfropfen angebracht wird, mit dem Brom anfüllt. Durch ein zweifach gebogenes Glasrohr wird der Kolben mit einem zur Hälfte mit Wasser angefüllten, aus drei Kugeln bestehenden Absorptionsapparate verbunden, welcher nicht allein als Sicherheitsventil, sondern auch dazu dient, die bei einem nicht hinlänglich regulirten Zuflusse des Broms in grosser Menge sich entwickelnden Bromwasserstoffdämpfe zu verdichten.

Das Brom lässt man tropfenweise aus dem Scheidetrichter fließen, indem jeder Tropfen anfangs eine kleine von einer Lichterscheinung begleitete Verpuffung verursacht. Wenn aber nach einiger Zeit eine gewisse Menge Bromwasserstoff gebildet worden ist, werden die Tropfen von der Flüssigkeit aufgenommen und der Phosphor wirkt alsdann ziemlich ruhig auf die Lösung des Broms in der nunmehr hervorgebrachten Bromwasserstoffsäure. Im Verlaufe des Processes erhitzt sich die Mischung von selbst und erst wenn alles Brom hinzugesetzt ist, muss man die Einwirkung des Phosphors durch Erhitzen des Kolbens in einem Sandbade und durch Umschütteln der Mischung vervollständigen. Während dieser Erhitzung sieht man bisweilen, wenn das Brom gegen den Schluss der Reaction zu schnell zugesetzt worden ist und die Mischung nicht hinlänglich ungeschüttelt wird, dass der Phosphor plötzlich mit Heftigkeit auf das in der Flüssigkeit gelöste Brom einwirkt und im Verlaufe einiger Secunden die Flüssigkeit vollständig entfärbt. Diese von einer heftigen Dampfentwicklung begleitete Reaction verursacht indessen keinen Verlust, wenn die drei Kugeln der Vorlage nur hinlänglich gross sind, und die kann jedenfalls durch stetiges Umschütteln der Mischung vermieden werden.

Die Einwirkung des Phosphors auf das Brom und das Wasser lässt sich, wie bekannt, durch die Formel $P + 5Br + 4H^2O = 5HBr + PO^4H^3$ ausdrücken, welche 1 Theil Phosphor auf 13 Theile Brom erfordert. Die Wassermenge, welche angewandt werden muss, um eine Säure zu geben, welche unverändert bei constanter Siedetemperatur überdestillirt, beträgt ungefähr 16,5 Theile, indem ein Molecül Bromwasserstoff in dieser Säure in 4,8 Molecülen Wasser gelöst ist. Diese Wassermenge, welche indessen, wenn man nicht mit grosser Vorsicht arbeitet, leicht einen beträchtlichen Verlust veranlassen kann, kann man zweckmässig etwas vergrössern, wie man auch eine etwas grössere Quantität Phosphor, als die berechnete, anwenden muss, um den Process etwas zu beschleunigen. Die Verhältnisse, welche ich durch eine grosse Anzahl von Versuchen als zweckmässig gefunden habe, sind:

1 Theil amorphen Phosphors, 10 Theile Brom und 15 Theile

Wasser, von welchem eine angemessene Menge in die Kugelvorlage gegossen wird.

Durch Destillirung erhält man die wässrige Säure als eine farblose Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht und Procentgehalt fortwährend steigt, bis man die Siedetemperatur $125 - 126^\circ$ erreicht hat, eine Temperatur, bei welcher die Säure das Maximum von specifischem Gewicht und Procentgehalt erreicht.

Wenn die Temperatur gegen das Ende der Destillation noch höher steigt, wird die überdestillirende Säure wieder schwächer — in einem Falle, wo ich die Destillation bis 139° fortsetzte, hatte das letzte Destillat das specifische Gewicht 1,439 — eine Beobachtung, welche ich auch bei der Destillation der rohen Jodwasserstoffsäure gemacht habe, und welche wahrscheinlich ihren Grund darin hat, dass die rückständige Phosphorsäure bei einer höheren Temperatur allmählig Wasser abgibt.

Die stärkste Bromwasserstoffsäure, welche durch die Destillation erhalten wird, hat das specifische Gewicht 1,490, enthält 48,17 pCt. HBr und siedet bei $125 - 125,5^\circ$ *) (758 mm, 124° 747 mm). Sie raucht ziemlich stark an der Luft und hält sich vollständig ohne Zersetzung nach längerer Aufbewahrung.

Die Methode lässt sich auch leicht zur Darstellung einer noch stärkeren Säure anwenden, wenn die Wassermenge, auf welche man das Brom und den Phosphor im Kolben einwirken lässt, nur ein Fünftel des Bromgewichtes beträgt. Der Bromwasserstoff, welcher sich nach kurzer Zeit als Gas sehr regelmässig entwickelt, wird dann in Wasser oder in eine wie oben dargestellte Säure geleitet.

Copenhagen, den 18. April 1870.

118. H. Topsøe: Tabellen über den Procentgehalt der wässrigen Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Säure.

(Eingegangen am 20. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Alle die in den nachfolgenden Tabellen gegebenen Werthe sind unmittelbar gefunden. Die Bestimmung des Procentgehaltes der Säuren geschah durch Titriren mit Natron; die Bestimmung der specifischen Gewichte durch Wägen in einer Flasche von ca. 20 Cubikcentimetern.

Die specifischen Gewichte sind die bei den angegebenen Temperaturen unmittelbar gefundenen, auf Wasser von denselben Temperaturen als Einheit bezogen.

*) In allen Hand- und Lehrbüchern ist das specifische Gewicht nach einer frühern unrichtigen Angabe von Löwig zu 1,29 angegeben. Roscoe giebt die Siedetemperatur der Säure zu 126° bei 760 mm Druck und ihre Zusammensetzung zu 47,4 pCt. HBr an.