

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Fehling: Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. II. Liefg. 1. (Vom Herausg.)
Outerbridge, Alex.: *The Spectroscope in its application to mint assaying.* (Vom
Verf.)

Polytechnisches Notizblatt. No. 25. Jahrg. 1875, No. 1.

Journal of applied Chemistry. (Vom Herausg. Hrn. Hallock mit dem Ersuchen
um Austausch.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Archiv der Pharmacie. November.

Chemisches Centralblatt. No. 50, 51.

Deutsche Industriezeitung. No. 51, 52.

Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien. Mai.

Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiß in Preussen. Juli bis Oct.

Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Societät zu Erlangen. Heft 1 u. 2
(1865—1870).

Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 15.

Archives des sciences phys. et nat. Genève. No. 203 (Nov.).

Moniteur scientifique Quesneville. Dec.

Revue scientifique. No. 25, 26.

Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 12.

Bulletin de la société industrielle de Rouen. No. 2 (Avril à Juin)

Durch Kauf:

Comptes rendus. No. 23, tables des t. 76 et 77.

Mittheilungen.

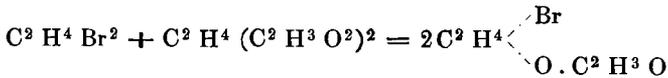
1. Eugen Demole: Reaction des Aethylenbromids auf verdünnten Alkohol in Gegenwart der essigsäuren Glycoläther.

(Eingegangen am 29. December.)

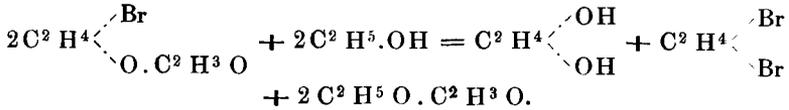
In einer früheren Mittheilung (diese Ber. VII, No. 8) habe ich gezeigt, dass man bei Einwirkung gleicher Moleküle Aethylenbromid und Kaliumacetat in wässrigem Alkohol Glycol erhält, und zwar beinahe die Hälfte der dem angewandten Aethylenbromid entsprechenden Menge.

Ferner bemerke ich, dass sich dabei eine kleine Menge Glycolbromhydrin (oder Glycolbromacetin) bildet, welches der geringen Menge wegen der Beobachtung entgehen kann; ausserdem entsteht bisweilen ein wenig Diglycol, das wahrscheinlich aus der Wechselwirkung zwischen Aethylenbromid und Glycol resultirt.

In der oben citirten Abhandlung habe ich ebenfalls gezeigt, dass man kein Glycol erhält, wenn man das Mengenverhältniss des Aethylenbromids zu demjenigen des Kaliumacetats vermindert. Um diese Reaction zu erklären, erinnere ich, dass ich die Entstehung von 2 Molek. Glycolbromacetin aus dem gebildeten Glycoldiacetin und dem übrigen Aethylenbromid vermuthet habe, nach der Gleichung:



Das Bromaceticin sollte sich unter dem Einfluss des Alkohols spalten in:

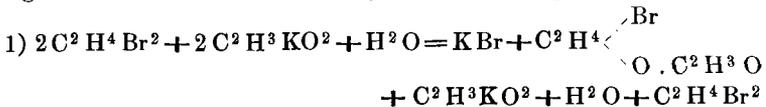


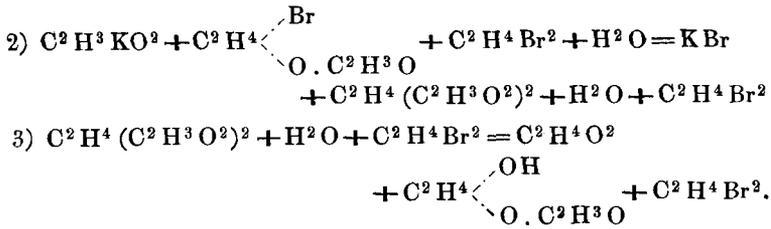
Wie ich nun gezeigt habe, findet diese Spaltung nicht statt und diese Hypothese muss somit verworfen werden. Nichtsdestoweniger steht es aber fest, dass gleiche Moleküle Aethylenbromid und Glycolmonaceticin mit Alkohol gekocht Glycol, Aethylenbromid und ein wenig Glycolbromhydrin liefern.

Die Untersuchungen, die ich zur Erklärung der Reaction angestellt habe, sind zahlreich und vielleicht sind die Hypothesen, die mich dazu bewogen haben, noch zahlreicher, weshalb ich hier nur die allernothwendigsten davon mittheilen werde.

Das Endresultat bleibt sich gleich, ob man verdünnten oder ziemlich concentrirten Alkohol anwendet. Die Reaction zwischen dem Kaliumacetat und dem Aethylenbromid ist bei Anwendung von Alkohol von 91 pCt. nach 18 Stunden beendigt, während dieselbe mit 80 pCt. Alkohol länger dauert und mit absolutem Alkohol gar nicht stattfindet. Erhält man Aethylenbromid und Glycoldiaceticin während 18 Stunden in der Siedehitze, so findet keine Reaction statt; das Diaceticin (185 bis 188°), wenn es mit verdünntem Alkohol während 18 Stunden gekocht wird, geht vollständig in Monaceticin (180—182°), Aethylacetat und Essigsäure über. Das bei 80° mit Bromwasserstoffsäure gesättigte Diaceticin geht (in An- oder Abwesenheit von Alkohol) mit der grössten Leichtigkeit in Bromaceticin über, wie dieses auch beim Monaceticin stattfindet. Wird Bromaceticin mit verdünntem Alkohol gekocht, so wird dasselbe in Aethylacetat und Bromhydrin verwandelt, welches letzteres von wässrigem Alkohol nicht modificirt wird. Erhält man gleiche Moleküle Aethylenbromid und Kaliumacetat mit 80 pCt. Alkohol während 12 Stunden im Kochen, so erhält man Aethylenbromid und Monaceticin.

Diese Versuche dienen zur Feststellung der Grundlage, auf welcher die Reaction beruht. Der letzte Versuch zeigt uns besonders deutlich die erste Phase derselben, nämlich die Umwandlung der Hälfte des Aethylenbromids in Monaceticin. Wahrscheinlich verläuft die Bildung des Monaceticins nach den folgenden Gleichungen:





Man sieht also, dass Wasser und nicht Alkohol das Diacetin in Monacetin umwandelt; aber gleichwohl bildet sich nebenbei immer auch eine kleine Menge Aethylacetat neben viel Essigsäure.

Da nun aber gleiche Moleküle Aethylenbromid und Monacetin mit einander in Reaction treten und da ferner die Menge des daraus resultirenden Glycols eben so gut dem Molekulargewicht des Aethylenbromids (188) als dem des Monacetins (104) entspricht, so ist es unmöglich, vorauszubestimmen, ob das Glycol aus dem Aethylenbromid oder aus dem Monacetin entstehe.

Diese Frage glaubte ich entscheiden zu können durch Vertretung des Radikals Aethylen des Aethylenbromids gegen das Amylen. Das Amylenbromid, mit Alkohol und Glycolmonacetin gekocht, giebt aber weder Anlass zur Bildung von Amylglycol noch von Aethylglycol; es entsteht viel Amylen neben wenig gut charakterisirten Verbindungen. Beinahe dieselben Erscheinungen bieten sich bei Anwendung des Aethylenbromids und des Amylendiacetins dar. Bekanntlich erhielt Carius ¹⁾ beim Erhitzen von Aethylenbromid und Wasser auf 150 bis 160°, Aldehyd und Bromwasserstoffsäure. Ich bin weit entfernt zu glauben, dass diese Reaction bei 80° mit Alkohol in offenem Gefäss vor sich gehen kann. Wenn sich diese Reaction auch nur auf das Tausendstel des angewandten Aethylenbromids erstreckte, so würde man mit Leichtigkeit die Bildung des Glycols erklären können.

Nehmen wir also eine äusserst kleine Menge gebildete Bromwasserstoffsäure an und sehen, was aus ihr wird. Dieselbe wird sogleich mit dem Monacetin (oder Diacetin) in Verbindung treten unter Bildung von Bromacetin.

Wie ich weiter oben gezeigt habe, wird das Bromacetin in Gegenwart von Alkohol in Bromhydrin und Aethylacetat übergeführt. Das Bromhydrin ist durch wässerigen Alkohol unzersetzt; denn wie könnte ein Körper sich bilden unter Umständen, die denselben zerstören? Die Bromwasserstoffsäure führt das Glycol zu leicht in Bromhydrin über, als dass aus diesem Glycol und Bromwasserstoffsäure entstehen könnte. Wird es sich aber gleich bleiben, wenn die Bromwasserstoffsäure von einem anderen Körper energisch absorhirt

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXI, 172.

wird, und zwar in dem Maasse, wie sie gebildet wird? Gewiss nicht. Letzteres findet hier nun statt.

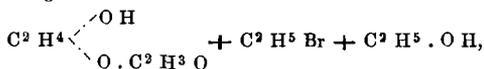
Wir haben eine äusserst kleine Menge Bromhydrin in Gegenwart einer grossen Menge Monacetin. Das Bromhydrin kann sich nun jetzt mit dem Wasser umsetzen unter Bildung von Glycol und Bromwasserstoffsäure, weil diese sogleich von einer neuen Quantität Monacetin absorbiert und dadurch in Bromacetin übergeführt wird. Das Bromacetin wird in Bromhydrin umgesetzt, so dass es einem andern Molekül Monacetin Bromwasserstoffsäure abgibt, und dadurch von Neuem Glycol- und Bromacetinbildung veranlasst. So wird sich alles Monacetin durch eine äusserst geringe Menge HBr in Glycol überführen lassen. Das letzte Molekül Bromhydrin kann sich nicht mehr umsetzen, da dasselbe kein Monacetin mehr findet; dieses ist der Grund, warum wir es als solches unverändert finden.

Man sieht somit, dass die Bromwasserstoffsäure hier eine analoge Rolle spielt wie die Schwefelsäure bei der Aetherbildung¹⁾.

Um mich von dem Werthe dieser Hypothese zu überzeugen, habe ich zuerst Molekularsilber in Gegenwart verdünnten Alkohols während 18stündigem Kochen auf das Aethylenbromid einwirken lassen; eine ziemlich bedeutende Menge Aethylenbromid wurde angegriffen, und dafür fand ich eine entsprechende Menge Bromsilber. Nachher habe ich gleiche Moleküle Aethylenbromid und Monacetin mit verdünntem Alkohol und überschüssigem Silber erhitzt. Als Resultat dieser Einwirkung habe ich Aethylenbromid, ein wenig Bromhydrin und eine kleine Menge Glycol erhalten, während das Monacetin grösstentheils unverändert blieb. Dieser Versuch zeigt uns, dass, wenn das Silber die Bildung von Bromhydrin auch nicht vollständig verhindert hat, es dieselbe doch auf eine so bemerkenswerthe Weise eingehalten hat, um uns klar von der Rolle der Bromwasserstoffsäure, welche dieselbe bei Abwesenheit des Silbers spielt, zu überzeugen.

Ein zweiter Versuch bestand darin, äusserst wenig Aethylenbromid mit viel Monacetin und Alkohol zu kochen. Ich habe nach der Einwirkung Spuren Aethylenbromid, ein wenig Bromhydrin und viel reines Glycol ohne Monacetin gefunden.

¹⁾ Da diese Reaction nicht in Gegenwart von absolutem Alkohol vor sich geht, so ist es erlaubt anzunehmen, dass es wohl die BrH und nicht das C²H⁵Br ist, welche sich bildet. Ich habe jedoch constatirt, dass man, bei längerem Erhitzen auf 100° in geschlossener Röhre von



Bromhydrin und ein wenig Glycol erhält. Diese Reaction verläuft viel besser mit

C⁵H¹¹Br. $\left(50 \text{ Grm. } \begin{array}{c} \text{C}^5\text{H}^4 \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \end{array} \\ \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{array} \right)$ und (60 Grm. C⁵H¹¹Br) lieferten schliesslich 12—15 Grm. reines Glycol. —

Ferner habe ich in einem dritten Versuch ausserordentlich wenig Bromhydrin und viel Monacetin mit Alkohol zusammengebracht. Nach 18stündigem Kochen habe ich Bromhydrin und reines Glycol ohne Monacetin erhalten.

Diese Versuche erscheinen mir entscheidend genug, um nicht länger bei diesem Gegenstand zu verweilen.

Es kann nun aber jetzt die Frage aufgestellt werden, warum durch Einwirkung beim Kochen von etwas mehr als 1 Molekül Aethylenbromid auf Alkohol und 2 Molekülen Kaliumacetat nur Monacetin und kein Glycol erhalten wird? Ich glaube, dass sich gewiss Glycol bilden würde, unter der Bedingung, dass sich die Reaction genügend verlängern könnte. Die Wirkung des Kaliumacetats auf das Aethylenbromid ist sehr langsam, oder vielmehr, dieselbe verlangt viel Zeit, um ganz beendigt zu sein. So lange sich nun noch ein wenig Kaliumacetat in der Flüssigkeit vorfindet, können die Reactionen, welche zur Bildung des Glycols beitragen, nicht beginnen. Ganz anders verhält es sich, wenn die Menge Aethylenbromid bedeutend ist im Verhältniss zu der kleinen, noch nicht zersetzten Menge des Kaliumacetats. Wenige Moleküle zweier Körper, die in einer grossen Flüssigkeitsmenge auf einander wirken sollen, können zu ihrer Begegnung einige Schwierigkeiten finden, während es ganz anders ist, wenn einer der beiden Körper sich in einem beträchtlichen Ueberschuss gegenüber dem andern vorfindet.

Die folgenden Versuche werden zeigen, was in dieser Beziehung stattfindet:

Moleküle Aethylenbromid.	Moleküle Kaliumacetat.	Zeit.	Erhaltene Produkte.
1	2	20 Std.	Monacetin.
$1\frac{1}{8}$	2	20 -	-
$1\frac{1}{4}$	2	20 -	-
$1\frac{1}{2}$	2	20 -	-
$1\frac{2}{3}$	2	20 -	-
$1\frac{3}{4}$	2	43 -	Glycol.
$1\frac{5}{8}$	2	20 -	Glycol u. Monacetin.
2	2	20 -	Glycol.

Um das Glycol nach dieser Methode zu bereiten, kann man ein wenig mehr als 1 Molekül Aethylenbromid auf 2 Moleküle Kaliumacetat mit 91 pCt. Alkohol¹⁾ während 40—50 Stunden kochend rea-

¹⁾ In dem „Journal für prakt. Chemie No. 15 und 16, 1874“ sind 2 oder 3 Artikel gegen die oben citirten Thatsachen erschienen. Ich halte es nicht mehr für nothwendig, darauf zu antworten, sondern erlaube mir nur Hrn. Zeller zu bemerken, dass ein Körper wie das Aethylenbromid, mit einem grossen Ueberschuss verdünnten Alkohols destillirt, von diesem vollständig übergeführt wird und zwar vor der Temperatur, bei welcher es allein überdestilliren würde. Genannter Chemiker destillirt 2—300 Grm. Aethylenbromid mit ungefähr 600 Grm. Alkohol

giren lassen oder, bei Anwendung gleicher Moleküle Aethylenbromid und Kaliumacetat, während 20 Stunden.

Genf, 21. December 1874.

2. Richard Godeffroy: Einige neue Salze und Reactionen des Caesiums und Rubidiums.

(Eingeg. am 30. December 1874; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In No. 6 (VII. Jahrgang) dieser Berichte habe ich für Caesiumsalze als ein neues Reagens das Antimonchlorid angegeben, und für den Niederschlag, welcher beim Vermischen einer Caesiumsalzlösung mit Antimonchlorid entsteht, die Formel $Sb Cl_3 Cs Cl$ aufgestellt; diese Formel ist, wie neuere Untersuchungen zeigen, eine irrige, und muss $Sb Cl_3. 6Cs Cl$ lauten. Ich habe nämlich grössere Mengen dieser Verbindung dargestellt, und durch wiederholtes Reinigen und Umkrystallisiren erhielt ich grosse, tafelförmige Krystalle des Antimoncaesiumchlorides, welche nach mehrfach vorgenommener Analyse die neue Formel zeigten. Ebenso wie Antimonchlorid geben aber auch die Chloride einer grossen Zahl von Metallen mit Chlorcaesium krystallinische Niederschläge, welche alle in concentrirter Salzsäure schwer löslich sind; so erhielt ich ein

Eisencaliumchlorid	von der Formel	$Fe_2 Cl_6 6Cs Cl$.
Wismuthcaesiumchlorid	- - -	$Bi Cl_3 6Cs Cl$.
Zinkcaesiumchlorid	- - -	$Zn Cl_2 2Cs Cl$.
Cadmiumcaesiumchlorid	- - -	$Cd Cl_2 2Cs Cl$.
Quecksilbercaesiumchlorid	- - -	$Hg Cl_2 2Cs Cl$.
Kupfercaesiumchlorid	- - -	$Cu Cl_2 2Cs Cl$.
Mangancaesiumchlorid	- - -	$Mn Cl_2 2Cs Cl$.
Nickelcaesiumchlorid	- - -	$Ni Cl_2 2Cs Cl$.

Alle diese Niederschläge entstehen aber nur dann, wenn man die Chloride der entsprechenden Metalle in concentrirter Salzsäure löst und die Lösung mit einer Lösung von Chlorcaesium in concentrirter Salzsäure versetzt. In verdünnter Salzsäure und in Wasser sind diese Doppelsalze ausserordentlich leicht löslich, krystallisiren aber beim Eindampfen der Lösung wieder heraus.

Auf mein Anrathen hat Hr. F. J. Zwick im hiesigen Laboratorium das Verhalten der übrigen Alkalimetalle und des Ammoniums in dieser Richtung untersucht und gefunden, dass nur das Chlorrubidium mit einigen Chloriden der besprochenen Metalle Niederschläge giebt. In Untersuchung wurden gleich concentrirte Lösungen von

von 80 pCt., und wenn aller Alkohol überdestillirt ist, ist er erstaunt, kein Aethylenbromid mehr zu finden!