

Nach dem Verdampfen und Krystallisirenlassen blieb das charakteristische Calciumbenzoat zurück, neben einem in gelben Drusen krystallisirten Calciumsalze, dessen Natur ich seiner geringen Menge wegen nicht bestimmen konnte.

Wageningen, im September 1876.

### 384. M. Barth: Ueber die Einwirkung des Broms auf Natriumäthylat.

(Eingegangen am 23. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

E. Sell und Salzmann haben bereits früher<sup>1)</sup> Resultate über die Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat veröffentlicht. Die Schilderung aber, die von dem Verlaufe der Reaction gemacht wurde, sowie die dabei entstandenen Produkte lassen schliessen, dass die Verfasser zu dieser Arbeit sich des krystallinischen Aethylats bedient haben, welches zwei Moleküle Alkohol enthält. Da aber Brom auf Alkohol selbst eine heftige Einwirkung ausübt, deren Resultate Löwig<sup>2)</sup> schon 1832 zusammengestellt hat, so bediente ich mich zu dieser Untersuchung, die ich auf Veranlassung des genannten Herrn in Breslau unternahm, des alkoholfreien Aethylats. Dasselbe wurde durch Erhitzen des krystallisirten Aethylats im Wasserstoffstrome auf 180° C. als harter Kuchen erhalten und zu einem feinen, schneeweissen, die Augen und die Nasenschleimhaut stark reizenden Pulver zerrieben. — Wird darauf Brom tropfenweise gebracht, so tritt sofort Entzündung des Aethylats unter theilweiser Abscheidung von Kohle ein. Es muss demnach das Brom in Verdünnung dem Aethylat zugeführt werden. Auflösen in einem Lösungsmittel eignete sich für diesen Zweck nicht, da jedes versuchte Lösungsmittel mehr oder weniger von Brom angegriffen wurde, oder selbst Natriumäthylat angriff, und durch Bildung secundärer Produkte die Klarheit des Resultats beeinträchtigt wurde. Ich wandte daher das Brom in Dampfform an. Durch eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe wurden Bromdämpfe aus einer Flasche mit flüssigem Brom in den Einwirkungskolben gesogen, einer übermässigen Erhitzung im Kolben durch Umgeben desselben mit Schnee und Kochsalz vorgebeugt und der Apparat solange in Thätigkeit erhalten, als noch Bromdämpfe absorbirt wurden. Die dabei entstandenen flüchtigen Produkte wurden z. Th. in einem zweiten, kalt gehaltenen Kolben aufgefangen, theils nach Beendigung der Reaction mit Aether ausgezogen. Es hatte etwas mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Aethylat eingewirkt.

Als Resultate der Einwirkung liessen sich theils durch Reactionen,

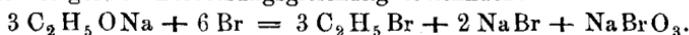
<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 496.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen der Pharmacie III, Heidelberg 1832, S. 288.

theils durch Analysen constatiren: Essigäther, Bromwasserstoffsäure, Bromal (analysirt als Bromalhydrat), Bromäthyl, wenig bromsaures Natrium, Bromnatrium.

Eine Erklärung für diese Beobachtungen lässt sich nach meiner Meinung finden, wenn man die Einwirkung des Broms auf das Aethylat nach drei Seiten hin betrachtet:

- 1) Entziehung des Natriums, Verbindung mit dem Aethyl als solchem, unter Bildung von Bromnatrium, Bromäthyl und bromsaurem Natrium, welches letztere sich während der ersten heftigeren Einwirkungen allerdings zersetzt und nur bei der zuletzt eintretenden weniger heftigen Absorption erhalten bleibt. Der Vorgang würde nach folgender Zersetzungsgleichung stattfinden:



- 2) Oxydirende Einwirkung des Broms unter Bildung von Essigäther, Bromnatrium und Bromwasserstoff:



- 3) Oxydirende und zugleich substituierende Wirkung, indem das Brom das Aethylat in Bromnatrium, Bromwasserstoff und Aldehyd zersetzt, aber in diesem Aldehyd zugleich drei Wasserstoffatome substituirt, so dass daraus Tribromaldehyd oder Bromal wird:



**385. Albert R. Leeds: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Stevens Institute of Technology, Hoboken V. S.**

(Eingegangen am 26. Septbr., vorgelesen in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Notiz über Zinkwasserstoff. Reducirende Wirkungen des Wasserstoffs, speciell auf Silbernitratlösung.

Bei der Untersuchung des Wasserstoffs, dargestellt aus dem Zink der *Passaic Zinc-Co.* mittelst reiner verdünnter Schwefelsäure, stellte sich heraus, dass derselbe eine Spur Zink — augenscheinlich in Form von Zinkwasserstoff — enthielte. Es konnte dasselbe nachgewiesen werden in dem Wasser, der conc. Schwefelsäure, der verdünnten Salzsäure und Salpetersäure, durch welche das Gas gestrichen war. Bei Fragen, welche auf die Farbe der Flammen von Gasen Bezug haben, ist die Berücksichtigung einer möglichen Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen von grösster Wichtigkeit. Ch. Violette (*Compt. rend.* [LXXVII 940, 942]) hat den Beweis geliefert, dass auf gewöhnliche Art dargestelltes Wasserstoffgas nach passender Reinigung keine Spur von Kohlenwasserstoffen enthalte. Es konnte daher die Thatsache, dass reines Wasserstoffgas mit nahezu farbloser Flamme brannte, während die Flamme desjenigen, in welchem Zinkwasserstoff