

592. V. Merz u. W. Weith: Ueber die Endprodukte bei der erschöpfenden Bromirung einiger höher molekularer Paraffine.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium in Zürich.]

(Eingegangen am 19. December.)

Wir haben in einer frühern Mittheilung über das Verhalten des Methans, Aethans und Propans bei energischer Bromirung (jodhaltiges Brom) berichtet, und soll nun weiter dasjenige einiger höher molekularer Paraffine unter solchen Umständen besprochen werden.

Normales Butan.

Ausgangsmaterial war constant siedendes, normales Butyljodür, welches wir der Freundlichkeit des Collegen V. Meyer verdanken.

Der Perbromirungsversuch ist von Herrn Burkhardt ausgeführt worden.

Es zeigte sich, dass Brom auf das Butyljodür bezw. Bromür bei 100° noch nicht, gegen 140° schwach, bei 160—170° dagegen stark einwirkt; um 250—260° vollendet sich die Reaction, so dass beim Erhitzen auf 300° und darüber kein Bromwasserstoff mehr auftrat.

Der Röhreninhalt bildete nach Entfernung des Jods und überschüssigen Broms einen dunklen, krystallinischen Körper, welcher mit Wasserdämpfen bis auf sehr wenig Rückstand überging und in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrte.

Ihr Schmelzpunkt befand sich bei 54°, fiel indessen bei erneuter Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Weingeist auf 53°. Es lag somit Perbromäthylen vor, was auch die übrigen Eigenschaften, sowie eine Brombestimmung bestätigten.

	Gefunden	Berechnet
Brom	92.56	93.02.

Der vordem erwähnte, geringe Destillationsrückstand ging fast vollständig in Schwefelkohlenstoff auf und war sehr wahrscheinlich Perbromäthan; merkwürdiger Weise entstanden hier von diesem Körper und zwar bei wiederholten Versuchen kaum mehr wie Spuren. An reinem Tetrabromäthylen wurden 60—70 pCt. der theoretischen Menge erhalten.

Wir haben für die Zersetzung des Butans durch energische Bromirung den Ausdruck:



Durch Chlor wird das Butan, nach den Angaben von Krafft¹⁾ in analoger Weise gespalten.

¹⁾ Diese Berichte X, 805.

Isobutan.

Dieser Kohlenwasserstoff, bzw. das Isobutylbromür reagirt mit jodhaltigem Brom, wie die Versuche des Herrn Wahl zeigen, zunächst leichter wie das normale Butyljodür, später aber weit schwerer.

Es wurde die Bromirung des Isobutylbromürs in der üblichen Weise mit stark überschüssigem Brom vorgenommen. Schon in der Kälte erfolgt langsame Einwirkung, sie wächst rasch beim Erhitzen und kommt bei 150—170° zum vorläufigen Abschluss, indem ein erst bei höherer Temperatur veränderliches Produkt entstanden ist.

Die Operation beanspruchte bis zum Aufhören aller Bromwasserstoffentwicklung gegen 70 Stunden. Sie ergab einen flüssigen Röhreninhalt, bzw. nach dem Schütteln mit Natronlauge eine braune, flockige Masse, welche sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Aether, schwerer in siedendem Alkohol und nur spärlich in kaltem löste. Aus heissem Alkohol krystallisirte die Substanz in schönen Nadeln, wogegen die Schwefelkohlenstofflösung beim Verdunsten Prismen oder auch grosse, mit Flächen der Pyramidenzone combinirte Tafeln absetzte.

Das wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Produkt schmolz zwischen 108—109°, und führte seine Analyse zur Formel eines Hexabrombutans $C_4H_4Br_6$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	9.14	9.02
Wasserstoff	0.69	0.75
Brom . .	90.35	90.22.

Die Ausbeute an Hexabromisobutan ist normal eine sehr gute. Sie hängt übrigens, wie Versuche des Herrn Daltroff zeigen, ganz erheblich von der Brommenge ab; ist diese nur wenig überschüssig, so bleibt erkleckliche Verkohlung nicht aus, und der Ertrag schrumpft im Verhältniss zusammen; dagegen geht die Reaction bei starkem Bromüberschuss glatt vor sich, und ohne dass eine Spur von Kohle entsteht.

Beispielsweise lieferte eine Mischung von 1 Th. Bromisobutan und 7 Th. Brom bloß 45 pCt. (starke Verkohlung), die Mischung 1:18 dagegen über 90 pCt. des theoretisch möglichen Hexabromisobutans.

Es wird durch ein solches Verhalten nahe gelegt, dass die niedrigeren Bromderivate des Isobutans bei weiterer Bromirung vorerst Bromwasserstoff abspalten, dessen Elemente nun je nach den gerade gebotenen Massenverhältnissen vollständig (glatte Reaction) oder aber bloß für einen Theil der Substanz durch Brom ersetzt werden; im letztern Falle kann schliesslich partielle Verkohlung eintreten.

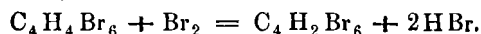
Versuche, eine höhere Bromirung des Hexabromisobutans zu erzielen, zeigten, dass es bei 250—270° noch unverändert bleibt, erst gegen 320 bis 340° entstand wieder Bromwasserstoff — indessen so langsam, dass die Röhren nach selbst 24 stündigem Erhitzen nur mässigen Druck enthielten,

und die Reaction erst nach Wochen vollständig wurde. Dabei war viel Kohle entstanden; die Destillation mit Wasser (nach Hinwegnahme des Jods und freien Broms) liess sehr langsam eine feste, weisse, aufschwimmende Substanz übergehen, welche bei 52—53° schmolz, sich leicht in Alkohol löste und keine Isocyanürreaction zeigte. Durch Auskochen des kohligen Rückstandes mit Alkohol und Zugabe von Wasser bis zur Trübung wurde in weissen, undeutlichen Krystallen eine neue Partie desselben Körpers erhalten. Auch die schliessliche Extraction mit Schwefelkohlenstoff lieferte weiter nichts als einen geringen Rest der gleichen Substanz.

Stimmte auch ihr Schmelzpunkt nahezu überein mit demjenigen des Tetrabromäthylens, so liessen doch die übrigen Eigenschaften auf einen andern Körper schliessen. Wirklich lieferte die Analyse von sorgfältig gereinigter Substanz Werthe, welche noch am ehesten zur Formel eines Hexabrombutylens $C_4H_2Br_6$, stimmen.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	9.00	—	9.06
Wasserstoff	0.42	—	0.38
Brom . .	—	90.42	90.56.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht auch nahezu derjenigen eines Hexabrombutans, indessen dürfte der Uebergang des Ausgangsmaterials unter den erwähnten Umständen bloss in einen isomeren Körper wenig wahrscheinlich sein. Demgemäss hätte das Brom auf das Hexabromisobutan nicht mehr substituierend, sondern bloss enthydryrend eingewirkt.



Das gebromte Isobutylen selbst unterliegt durch jodhaltiges Brom oberhalb 300° einer langsamen, weiteren Reaction — hauptsächlich Verkohlung, daneben waren in kleiner Menge auch Perbrommethan und Perbrombenzol entstanden.

Isopentan.

Zu den Versuchen diente constant siedendes Isoamylendibromür (aus Gährungsamylkohol).

Es wird von jodhaltigem Brom (grosser Ueberschuss) in der Kälte nur langsam angegriffen; bei 175° bildete sich (nach etwa 120 stündigem Erhitzen) als Endprodukt eine wenig erquickliche, harzige Masse; um 250—270° trat sehr stürmische Bromwasserstoffentwicklung (vielfacher Röhrenbruch) und merkliche Verkohlung ein; die Bromeinwirkung hörte erst oberhalb 350° und nach mehreren Wochen auf.

Das Reactionsprodukt enthielt nur Spuren von Perbrommethan, reichlicher Perbrombenzol, indessen die Hauptmenge war wie beim Isobutan so auch hier verkohlt.

Hexan.

Die bezüglichen Versuche sind von Herrn Wahl ausgeführt worden.

Es zeigte sich, dass reines, normal secundäres Hexyljodür (aus Mannit) und Brom schon in der Kälte lebhaft wechselwirken; als die Reaction bei einem ersten Versuch um 175° vollständig geworden war, trat bei 220° und noch höherer Temperatur kein weiterer Bromwasserstoff auf, dagegen erschienen mehr und mehr lange, feine, wie Perbrombenzol aussehende Nadeln. Sie lagen frei vor oder durchsetzten eine zusammengebackene, dunkle Masse. Wie üblich verarbeitet inclusive mit Wasserdampf destillirt, verlor das Reactionsprodukt geringe Mengen eines weissen, krystallinischen Körpers, welcher sich durch die Isocyanürreaction und den Schmelzpunkt als Tetrabrommethan characterisirte; Tetrabromäthylen war nicht nachzuweisen. Die übrige Masse wurde mit Benzol (oder Schwefelkohlenstoff) ausgekocht, wobei kohlige Substanz zurückblieb; aus den Lösungen krystallisirten Nadeln, welche umkrystallisirt und schliesslich sublimirt die federbartähnlichen Bildungen lieferten, welche für das Perbrombenzol, C_6Br_6 , so characteristisch sind.

In der That bewies die Analyse das Vorliegen des eben genannten Körpers.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	13.11	13.04
Brom . .	86.68	86.95.

Wird, nachdem die Bromwasserstoffentwicklung bei 175° aufgehört hat, nur langsam höher und nicht über 210° erhitzt, so hält die Umwandlung in Perbrombenzol langsam an, und die Verkohlung ist eine sehr geringe. Tetrabrommethan trat kaum in Spuren auf.

Es war von Interesse genauer zu ermitteln, in welcher Weise aus dem Hexan der Benzolkern entsteht, beziehungsweise welche Produkte dem Perbrombenzol zuzugehen.

Da die Bromwasserstoffentwicklung bei 175° abschliesst, so musste wohl schon hier ein Bromkohlenstoff entstanden sein. Versuche mit einem weniger grossen Bromüberschuss liessen bei der erwähnten Temperatur lange, breite, lose über einander geschichtete Nadeln erhalten, welche höher erhitzt in eine dichte Masse aus kleinen Nadeln, offenbar Perbrombenzol, übergingen. Das bei 175° gebildete Produkt wurde durch Abtropfenlassen vom anhängenden Brom befreit, mit etwas Aether-Alkohol abgewaschen und schliesslich aus heissem Benzol umkrystallisirt, wobei feine, weisse und wie Perbrombenzol aussehende Nadeln ausschossen. Erhitzt, spalteten sie indessen Brom ab. — Die abgetropfte Bromlösung secernirte auf Zusatz von überschüssiger Lauge eine schwarzbraune, barzige Masse, welche unter ätherhaltigem Alkohol gerieben in ein braunes Pulver zerfiel; dieses zunächst gewaschen, bis die Flüssigkeit blos schwach gefärbt abließ, und dann aus Benzol um-

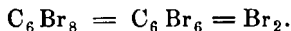
krystallisirt, lieferte wie vorhin erwähnt beschaffene Nadeln. Die dunkle Waschflüssigkeit hinterliess eine zähe, harzige Masse, deren heiss bereitete Benzollösung einige weitere Nadelchen absetzte, verdunstet aber wieder klebriges Produkt ergab. Variirte Versuche dieses Produkt in einen für die Analyse geeigneten Zustand überzuführen, blieben erfolglos. Durch mehrwöchentliches Stehen wurde es hart, ging jedoch im Contact mit Flüssigkeiten wieder in den alten Zustand über.

Die Analyse der weissen, nicht sublimirbaren Nadeln führte zur Formel $C_6 Br_8$.

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	10.22	10.25	—	10.11
Brom . .	—	—	90.13	89.89.

Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs war nicht zu beobachten.

Der Bromkohlenstoff $C_6 Br_8$ krystallisirt aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff beim langsamen Verdunsten in wasserhellen, dünnen, indessen wohl ausgebildeten und bis centimeterlangen, scheinbar rhombischen Prismen; heiss gesättigte Benzollösungen liefern weisse, stark glänzende und an das Perbrombenzol erinnernde Nadeln. Von siedendem Benzol, Toluol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wird die Verbindung $C_6 Br_8$ reichlich gelöst, ziemlich spärlich von Alkohol und Aether. Sie spaltet gegen 200° ohne vorher zu schmelzen Brom ab, und nun sublimiren die feinen, charakteristischen Nadeln des Perbrombenzols. Daneben entsteht auch Kohle, indessen bei vorsichtigem Erhitzen nur wenig, und wird beziehungsweise fast die theoretische Menge an Perbrombenzol erhalten:

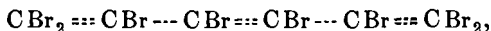


Es konnte der Bromkohlenstoff $C_6 Br_8$ ein Perbrombenzol mit 2 addirten Bromatomen sein, oder aber er hatte eine noch offene Kohlenstoffkette mit eventuell alternirend einfach und doppelt verknüpften Atomen. Im ersten Falle musste bei Wegnahme der addirten zwei Bromatome z. B. durch weingeistige Kalilauge Perbrombenzol entstehen, dagegen war im zweiten Falle weitergehende Einwirkung zu gewärtigen. Der Versuch hat im letzteren Sinne entschieden.

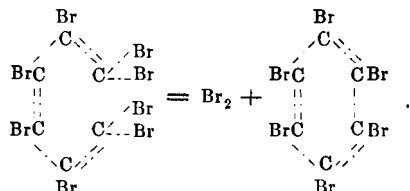
Wird die Verbindung $C_6 Br_8$ mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, so erfolgt eine rasche, sowie mehr und mehr zunehmende Dunkel-färbung. Dabei entstand Bromkalium, kohlige und eine huminartige Substanz; letztere schied sich beim Verdünnen der alkoholischen Lösung langsam in Flocken aus, Erhitzen beschleunigte die Absonderung, veranlasste aber schliesslich eine vollständige Verkohlung.

Von sogenanntem molekularem Silber wurde die in Benzol gelöste Verbindung $C_6 Br_8$ auch bei langem Erhitzen auf 100 , 150 und sogar 170° nicht angegriffen. Durch rauchende Salpetersäure erfolgte dagegen eine complete Oxydation schon bei 180° .

Diese Resultate lassen den Bromkohlenstoff C_6Br_8 eher unter die Fettkörper zählen. Bei einer solchen Annahme ist wohl am ehesten plausibel die Strukturformel:



welche den leichten Uebergang in Perbrombenzol ungezwungen erklären lässt, nämlich:



Um die dem Bromkohlenstoff C_6Br_8 zunächst vorangegangenen Derivate des Hexans zu erhalten, wurden vier Partien derselben Mischung von Hexyljodür und überschüssigem Brom erhitzt I) auf $150-175^\circ$, II) $140-150^\circ$, III) $130-140^\circ$, IV) $120-130^\circ$.

Die drei ersten Partien ($130-175^\circ$) lieferten insgesamt den Bromkohlenstoff C_6Br_8 . Das zwischen $130-140^\circ$ erlangte Produkt wurde analysirt.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	10.17 —	10.11
Brom . .	— 89.78	89.89.

Es entsteht die Verbindung C_6Br_8 besonders glatt zwischen $130-140^\circ$, indem der bei 175° mitgebildete, harzige Körper bei niedrigerer Temperatur fast ganz ausbleibt.

Die III. Partie (s. o.) zeigte ausser den Nadeln des Bromkohlenstoffs auch gut ausgebildete Rhomboëder, welche sich in heissem Benzol leicht lösten und daraus beim Erkalten in feinen, weissen Kryställchen ausschossen. Ihre mit Alkohol versetzte und langsam eindunstende Benzollösung lieferte häufig auch zu Büscheln gestellte, weisse, scheinbar nicht krystallinische Absätze von stärkeartigem Aussehen. Schmelzpunkt 184° , beim Wiederschmelzen 178° .

Die Analyse der wiederholt aus Benzol umkrystallisirten Substanz ergab Werthe, welche noch am ehesten für die Formel, $C_6H_4Br_8$, eines Octobromhexylens sprechen.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	10.08 —	10.05
Wasserstoff	0.53 —	0.55
Brom . .	— 89.40	89.38.

Das bei $120-130^\circ$ hervorgegangene Bromirungsprodukt (IVte Partie) enthielt ausser der eben geschilderten und wieder in Rhomboëdern auskrystallisirten Substanz noch zwei andere, im überschüssigen Brom gelöste Körper. Die gesonderte und dann mit verdünnter Natron-

lauge geschüttelte Bromlösung schied eine syrupartige Masse ab; sie ging durch Aether in ein braunes, krystallinisches Pulver über, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn — in kaltem ist es wenig löslich — gereinigt wurde. Wurde diese Substanz in heissem Benzol gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol vermischt, dann erkalten und theilweise eindunsten gelassen, so entstanden feste Krusten aus centriscb gruppirten, grossen, lanzettförmigen, weissen Nadeln, auf denen in Drusen grünlich durchscheinende und wohl ausgebildete Säulen mit zugespitzten Enden sich absetzten. Die letzten Mutterlaugen secernirten beim weiteren Eindunsten ausser diesen zwei Verbindungen auch die früher erwähnten, weissen, büschligen Gebilde (Octobromhexylen).

Es liessen sich die verschiedenen Krystalle durch Auslesen annähernd trennen und wurden hierauf einzeln in der vorhin beschriebenen Weise aus alkoholhaltigem Benzol umkrystallisirt.

Der Säulendrusen bildende Körper zeigt bedeutende Krystallisationstendenz, und entstanden bei doch ziemlich spärlichem Material bis 2 cm lange Säulen. In Aether und Benzol ist diese Verbindung reichlich löslich; sie schmilzt bei 135°.

Ihre Analyse stimmt am besten zur Formel $C_6H_6Br_8$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	9.96	10.03
Wasserstoff	0.93	0.83
Brom . .	89.22	89.14.

Dass ein Octobromhexan vorlag, erscheint besonders plausibel, weil die hier erwähnte Verbindung beim stärkern Erhitzen mit Brom verschwindet, während die früher geschilderte Substanz von fast gleicher Zusammensetzung jetzt weit reichlicher auftritt. Isomerie ist nicht gerade wahrscheinlich, und daher sollte das Erstlingsprodukt eine Hexan-, das später entstandene eine Hexylenverbindung sein.

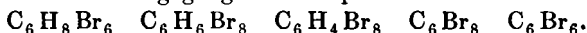
Ein Octobromhexan hat übrigens schon Henry aus dem Dipropargyl dargestellt, indessen schmilzt seine Bromverbindung um 5° höher wie die hier besprochene Substanz, so dass vielleicht bloss Isomerie vorliegt.

Der aus Hexyljodür zwischen 120—130° entstandene, andere Körper, welcher centriscb gestellte Nadeln bildet, krystallisirte unter Umständen auch in grossen, nicht durchscheinenden, weissen Prismen. Er löst sich ebenfalls reichlich in Aether und Benzol und schmilzt bei 152°.

Wie die Analyse bewies, lag ein Hexabromhexan, $C_6H_8Br_6$, vor.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	12.60	12.85
Wasserstoff	1.51	1.43
Brom . .	— 85.71	85.71.

Die aus dem Hexan beziehungsweise Hexyljodür durch Bromirung von 120—210° hervorgegangenen Körper sind somit die folgenden:

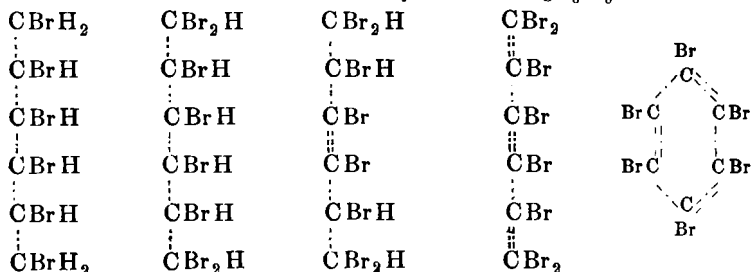


Ein dazwischen stehender Bromabkömmling des Hexans scheint nicht zu entstehen, denn die Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten wurden genau untersucht, ergaben aber nichts weiter als die schon besprochenen Produkte.

Das höchste Bromsubstitutionsderivat des Hexans ist somit unzweifelhaft das Octobromhexan. Von ihm an wirkt das Brom (wenigstens unter den hier geschilderten Verhältnissen) nicht mehr substituierend ein, sondern spaltet nur noch Wasserstoff ab, so entsteht der ebenfalls 8 Atome Brom aufweisende Bromkohlenstoff C_6Br_8 , welcher schliesslich in Perbrombenzol übergeht.

Wird angenommen, dass die Bromatome im Molekül des Hexabromhexans gleichmässig vertheilt sind, und auch das fernere Eingreifen des Broms symmetrisch erfolgt, so lassen sich für die typischen Produkte der verschiedenen Uebergänge vom Hexabromhexan an etwa folgende Formeln setzen:

Hexabromhexan Octobromhexan Octobromhexylen Verbindung C_6Br_8 Perbrombenzol



Ein weiterer Werth wird übrigens auf gerade diese Schematisirung nicht gelegt, und mag sie bloß andeuten, wie das allmähliche Hervorgehen des Benzolkerns bez. Perbrombenzols aus dem Hexan sich allenfalls denken lässt.

Es ist bemerkenswerth, dass die Chlorirung des normalen Hexans, nach den Versuchen von Krafft¹⁾, schwieriger erfolgen muss, als hier für die Bromirung gefunden wurde. Diese veranlasste zudem keine oder doch nur sehr untergeordnete Spaltungen, wogegen Krafft²⁾ ausser Perchlorbenzol je nach Umständen perchlorirtes Methan, Aethan und sogenanntes Perchlormesol erhalten konnte.

Zusammenfassung.

Die wesentlichen Resultate der geschilderten Untersuchungen sind folgende:

¹⁾ Diese Berichte IX, 1086.

²⁾ Ibid. X, 802.

1) Das Methan bez. Methyljodür geht bei 180° durch directe Bromirung in Perbrommethan über. Schwefelkohlenstoff erleidet diese Metamorphose durch jodhaltiges Brom partiell schon bei gewöhnlicher Temperatur.

2) Durch Erhitzen des Perbrommethans entsteht zunächst Perbromäthylen, weiterhin und zwar im geschlossenen Rohr gegen 350° Perbrombenzol.

3) Aethan bez. Aethyljodür und Aethylendibromür werden durch jodhaltiges Brom bei $200\text{--}250^{\circ}$ in perbromirtes Aethylen und Aethan verwandelt.

4) Propan (Allylbromür) liefert mit jodhaltigem Brom bei 210° glatt ein flüssiges Pentabromderivat C_3HBr_5 , welches bei höherer Temperatur mehrentheils verkohlt, zum kleinern Theil in perbromirtes Methan, Aethylen und Aethan zerfällt.

5) Normales Butan (Butyljodür) geht durch jodhaltiges Brom gegen 250° in Perbromäthylen (Perbromäthan) über.

6) Isobutan (Isobutylbromür) und überschüssiges, jodhaltiges Brom lassen bei 175° ein sehr beständiges Hexabromisobutan, $C_4H_2Br_6$, sich bilden; um $300\text{--}340^{\circ}$ entsteht unter gleichzeitiger Kohlebildung vermuthlich die Verbindung $C_4H_2Br_6$, d. i. ein Hexabromisobutylene, welches oberhalb 350° unter Verkohlungs- und Perbrombenzoldbildung zersetzt wird.

7) Isopentan (Amylendibromür aus Gährungsamylalkohol), wie üblich bromirt, lieferte bei 175 und $250\text{--}275^{\circ}$ keine charakteristischen Produkte; bei letzterer Temperatur trat erhebliche Verkohlungs ein; sie wurde um 350° nahezu vollständig, nebenbei war etwas Perbrombenzol entstanden.

8) Normales Hexan bez. normal secundäres Hexyljodür wird glatt bromirt; zwischen $120\text{--}130^{\circ}$ entsteht Hexabrom- sowie Octobromhexan und Octobromhexylene, schon um $130\text{--}140^{\circ}$ der Bromkohlenstoff C_6Br_8 , welcher gegen 200° Brom abspaltet und in Perbrombenzol übergeht.

9) Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, soweit sie bis jetzt untersucht worden sind, zeigen gegen energische Bromirung im Ganzen dasselbe Verhalten wie gegen energische Chlorirung, nur reagirt das Brom schwieriger als das Chlor, und tritt leichter Verkohlungs ein. Das normale Hexan bildet eine Ausnahme; hier erfolgt der Wasserstoffersatz durch Brom viel leichter als durch Chlor, und auch beim normalen Butan scheinen diese Reactionen etwa gleich leicht vor sich zu gehen.

In welcher Art verschieden die Skelette isomerer Kohlenwasserstoffe auf das Verhalten des Wasserstoffs zu den Halogenen speciell zu Brom influiren, ist noch nicht genügend zu ersehen, und sollen hierüber einlässliche Untersuchungen vorgenommen werden.

10) Die Neigung einzelner Kohlenstoffatome wie Atomgruppen zur Bildung condensirter Complexe so des Benzolkerns ist eine Function namentlich auch der mit ihnen verbundenen, anderen Atome; Brom implicirt diese Richtung mehr wie Chlor und dieses mehr wie Wasserstoff, was nicht zu leugnen ist, wenn man z. B. das Verhalten des Methans und normalen Hexans und ihm gegenüber dasjenige ihrer Perchlor- und Perbromderivate übersieht.

593. Victor Meyer und Carl Meyer: Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte oberhalb 440° siedender Körper, sowie solcher Substanzen, welche Quecksilber oder Wood'sches Metall angreifen.
(Eingegangen am 13. December.)

Vor einigen Wochen berichtete der Eine von uns in einer vorläufigen Notiz¹⁾ über ein von ihm vor ca. 1½ Jahren erprobtes Verfahren, Dampfdichten durch Messung des vom Dampf der Substanz verdrängten Luftvolumens zu bestimmen. Wie damals mitgetheilt wurde, bedurfte das Verfahren der weiteren Ausarbeitung, da es bezüglich der Schärfe der Zahlen noch zu wünschen übrig liess. Nachdem es uns jetzt gelungen ist, durch eine geringfügige Abänderung des Apparates der Methode die gewünschte Präcision zu geben, wollen wir im folgenden die Details derselben mittheilen.

Das Verfahren, ursprünglich für Körper, welche die üblichen Sperrflüssigkeiten angreifen, bestimmt, ist natürlich auch für alle anderen anwendbar; von praktischem Nutzen aber dürfte es hauptsächlich für solche Substanzen sein, die auf Quecksilber oder Wood'sches Metall einwirken, und für diejenigen Körper, die oberhalb 440° sieden. Denn da bei demselben die Versuchstemperatur nicht bekannt zu sein braucht, (weil das Dampfvolumen in Gestalt eines ihm gleichen, aber auf Zimmertemperatur abgekühlten Luftvolumens gemessen wird) erleichtert es die Bestimmung der Dampfdichte bei Temperaturen, die mit den gebräuchlichen Thermometern nicht gemessen werden können.

Die zu verwendende Substanzmenge ist bei dem Verfahren eine eben so geringe, wie bei der Hofmann'schen und den von dem Einen von uns beschriebenen Methoden²⁾. Der zur Verwendung kommende Apparat ist leicht herstellbar. Als Sperrflüssigkeiten kommen nur Luft und Wasser in Anwendung. Die Ausführung der Operation erfordert, abgesehen von der Wägung der Substanz, kaum mehr Zeit, Geschick und Uebung als eine Schmelz- oder Siedepunktsbestimmung. Auch die Berechnung der Versuchsergebnisse ist sehr einfach, da die sonst

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XI, 1868.

²⁾ Ebendasselbst IX, 1216; X, 2068.