

Beim Uebergiessen mit Anilin entsteht Tribromphenol neben Tribromanilin.

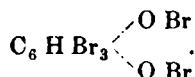
Auf 125° erhitzt, spaltet sich ein Atom Brom ab. Es hinterbleibt ein firnissartiger, noch nicht näher untersuchter Rückstand.

Danach ist der neue Körper Tribromphenolbrom $C_6Br_3H_2 \cdot OBr$.

Das Tribromphenolbrom entsteht bei der erschöpfenden Bromirung vieler aromatischer Oxyssäuren.

Das von E. Baumann und L. Brieger aus Parakresol erhaltene, leicht zersetzliche Bromprodukt ist vielleicht identisch, jedenfalls aber nahe verwandt mit Tribromphenolbrom.

Pentabromresorcin (Stenhouse) oder Tribromresochinonbromid (Liebermann) ist wahrscheinlich Tribromresorcinbrom:



Die Untersuchung der entsprechenden Kresolderivate bleibt vorbehalten.

245. Walther Hempel: Die fractionirte Verbrennung von Wasserstoff und Sumpfgas.

[Laboratorium des Polytechnikums zu Dresden.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Die Möglichkeit, Gasmische durch fractionirte Verbrennung von einander zu trennen, ist zuerst von W. Henry ¹⁾ beobachtet und für die Analyse derselben verwerthet worden.

W. Henry giebt an, dass aus einem Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas und Sauerstoff, durch Ueberleiten desselben über auf 177° erhitzten Platinschwamm das Kohlenoxyd und der Wasserstoff durch Verbrennung entfernt werden können.

Da diese Reaction nicht zu einer leicht zu handhabenden Methode ausgebildet wurde, so hat sie sich in der Gasanalyse keinerlei Eingang verschafft.

Die Notiz über die Arbeit W. Henry's in Schillings „Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung“ April 1878, 2. Lieferung, Seite 102, haben mich vor mehr als Jahresfrist veranlasst, das Verhalten der fraglichen Gase zum Zweck der Anwendung für die Analyse zu studiren und neuerdings zu der von mir beschriebenen Methode ²⁾ der Absorption des Wasserstoffs mit Palladium geführt.

Die weitere Verfolgung der Palladiumreaction unter Verwendung des früher beschriebenen Apparates ³⁾ führte zur Feststellung der fol-

¹⁾ Annals of Philosophy 25, 428.

²⁾ Diese Berichte XII, 636.

³⁾ Ebendasselbst XII, 640.

genden Thatsachen, welche die fractionirte Verbrennung des Wasserstoffes aus einem Gemisch von Sumpfgas und Stickstoff in kürzester Zeit ermöglichen.

[Das Palladium wurde bei allen Versuchen in der Form von Schwamm angewendet, welcher oberflächlich, durch Erhitzen bis zur Rothgluth und darauf folgendes, langsames Abkühlen mit schwarzem Palladiumoxydul überzogen war.]

1) Ein Gemisch von Wasserstoff mit überschüssigem Sauerstoff über Palladium geleitet, verbrennt vollständig. Die Reaction beginnt von selbst bei Zimmertemperatur, es wird jedoch dabei soviel Wärme frei, dass das Palladium zum Glühen kommt, und im Fall die Gase in dem Verhältniss vorhanden sind, in welchem sie Knallgas bilden, explodiren.

2) Sumpfgas mit Sauerstoff über Palladium geleitet, giebt bei Temperaturen bis 100° keine Verbrennung, dieselbe beginnt bei ungefähr 200° .

So gab ein Gemisch von 29.3 ccm Sumpfgas mit 70.6 ccm Sauerstoff, bei einer Temperatur von $200-220^{\circ}$ mehrere Male über Palladium geleitet, eine Contraction von 3 ccm.

3) Gemische von Wasserstoff, Sumpfgas und Sauerstoff in dem Verhältniss, wie es die Verbrennung fordert, mit Palladium zusammengebracht, verpuffen sehr häufig in der heftigsten Weise, so dass es mir nicht möglich war, durch Einschaltung kühlender Metalle unter Anwendung dünner, in Wasser stehender Röhren die Explosion mit Sicherheit zu vermeiden.

4) Aus Gemischen von Wasserstoff, Sumpfgas und Luft verbrennt auch, wenn der Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden ist, bei gewöhnlicher Temperatur und bei äussern Temperaturen von 100° beim Ueberleiten über Palladium nur der Wasserstoff, das Sumpfgas bleibt vollständig unangegriffen, vorausgesetzt, dass man nur dafür sorgt, dass das Palladium sich bei der Reaction nicht zu sehr erwärmt.

Es tritt hierbei keine Explosion ein, das Palladium braucht, wenn man das bei der Verbrennung gebildete Wasser von Zeit zu Zeit durch Erwärmen auf 150° im Luftbad entfernt, nicht regenerirt zu werden, sondern ist ohne Weiteres für eine ganze Anzahl Verbrennungen brauchbar. Da das Palladium nur die vermittelnde Rolle spielt, so genügt eine geringe Menge desselben.

Bei den folgenden Versuchen wurde $\frac{1}{2}$ g Metall in dem beschriebenen Apparate verwendet, die Uförmige Röhre tauchte zum Zweck der Abkühlung in ein Becherglas mit Wasser von Zimmertemperatur. Das Ueberführen der Gase geschah so langsam, dass das Metall entweder gar nicht oder nur sehr kurze Zeit an einigen Stellen zum Glühen kam. Ein einmaliges Durchführen der Gasgemische durch das Palladium genügte gewöhnlich zur vollständigen Verbrennung.

Zusammensetzung des Gasgemisches.

Angewendet			Gefunden	
Wasserstoff	Sumpfgas	Luft	Contraction	Wasserstoff
1.5	12	85.1	2.3	1.5
3	8.3	86.5	4.5	3
5.1	12.3	86	7.6	5
9.3	7.1	83.7	14.1	9.4
13.7	7.3	77.5	20.3	13.5
14.1	5.4	81.2	21.2	14.1
14.6	4.5	80.6	22.1	14.7
13.1	6	80.3	19.7	13.1

Bei dem letzten Versuche stand das Palladiumrohr in 100⁰ warmem Wasser.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man unter Anwendung von Luft in jedem Gasgemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff der ersteren durch fractionirte Verbrennung bei Zimmertemperatur bestimmen kann.

Für Gemische, welche wie alle Verbrennungs- oder Generatorgase an sich grosse Quantitäten von Wasserstoff enthalten, wird man ebenso gut reinen Sauerstoff verwenden können.

246. E. Schunck u. H. Römer: Ueber Nitroalizarin.

(Eingegangen am 19. Mai.)

In der kurzen Geschichte des Nitroalizarins, welche wir in unserer letzten Mittheilung gaben. (Diese Berichte XII, 584) sind die Beiträge Hrn. Caro's nur indirect erwähnt, insofern als sie sich in einer von uns dort citirten Abhandlung von A. Rosenstiehl befinden. (Annal. Chim. Phys. [5] 12, 519.)

Es rührt dies daher, dass Hr. Caro seine Arbeiten über diesen Gegenstand nicht veröffentlicht hat, ausgenommen in einem Patent, welches uns leider erst bekannt wurde, nachdem unsere Mittheilung dem Druck übergeben war. Aus diesem Patent geht hervor, dass die von uns angewendete Nitrirungsmethode schon vor längerer Zeit von Hrn. Caro aufgefunden worden ist, und dass er es also war, welcher zuerst Nitroalizarin mittelst Salpetersäure nach einem brauchbaren Verfahren darstellen lehrte, indem er anstatt reiner Salpetersäure, was schon früher versucht worden ist, eine durch Eisessig, Nitrobenzol etc. verdünnte, anwendete.

Manchester, 16. Mai 1879.