

Röhre, wenn der Druck genügend gross war. Wenn es sich darum handelte, die Bürette zu füllen, so schloss ich den Hahn der oberen Glasröhre, öffnete den Heber, und indem die Kohlensäure in den Zinnchlorür enthaltenden Kolben strömte, stieg die Flüssigkeit in die Bürette. Unter dem Drucke dieser Flüssigkeitssäule entwich die Kohlensäure gleichmässig aus der in Quecksilber tauchenden Röhre.

Bei dieser Anordnung konnte unmöglich Luft in den Apparat gelangen.

Unter diesen Bedingungen verändert sich der Titre der Zinnchlorürlösung nicht, und man erhält übereinstimmende Resultate bei der Titrirung mit Kaliumchromat, wenn man auch die Bechergläser stets mit Kohlensäure gefüllt erhält.

Zinnchlorürlösung		Kaliumchromatlösung
10 ccm	erfordern	17.10 ccm
10 »	»	17.06 »
10 »	»	17.10 »
10 »	»	17.09 »

Ich habe das Zinn der Zinnchlorürlösung nicht durch das Gewicht bestimmt; aber die bei der Eisentitrirung gewonnenen Resultate zeigen, dass man Zahlen erhalten würde, welche mit denen genau übereinstimmen, welche man durch Titriren mit Kaliumchromatlösung erhalten hat.

Ich habe die Absicht, diese Bestimmungsmethode auf die antimongin und arsenigen Salze anzuwenden.

**160. Léon Crismer: Ueber das flüssige Paraffin; seine Anwendung als Reagens auf das Wasser des Alkohols, des Aethers und des Chloroforms; seine Anwendung zur Darstellung der Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure und der Jodalkyle.** (Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Namen flüssiges Paraffin ist in der neuesten deutschen Pharmakopoe eine verhältnissmässig wenig bekannte und in den Laboratorien selten angewandte Verbindung eingeführt worden.

Es ist eine ölige Flüssigkeit, eine Mischung von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, welche zwischen 215 und 240° im Vacuum unter 6 mm Druck siedet.

Das flüssige Paraffin mischt sich mit Chloroform und Aether, wenn diese Stoffe durch Natrium von Wasser und anderen Beimengungen befreit sind, in allen Verhältnissen und giebt dann eine klare Flüssigkeit. Die geringsten Mengen von Wasser oder wasser-

haltigem Alkohol trüben diese Flüssigkeit, so dass man dieses Verhalten benutzen kann, um Wasser in Aether und in Chloroform nachzuweisen. 20 ccm Chloroform oder absoluter Alkohol, welchen man 0.04 ccm 50 pCt. Alkohol zusetzt, werden nach Hinzufügung einiger Tropfen flüssigen Paraffins beträchtlich getrübt. Dasselbe weist also noch einen Wassergehalt des Alkohols von  $\frac{1}{500}$  des Volums nach.

Der absolute Alkohol löst nur geringe Quantitäten flüssigen Paraffins auf. Wenn man flüssiges Paraffin und absoluten Alkohol in gleichen Quantitäten mischt, so trennen sich die beiden Flüssigkeiten. Die durch den Scheidetrichter abgetrennte alkoholische Flüssigkeit ist völlig klar. Aber wenn man zu derselben wasserhaltigen Alkohol zusetzt, so entsteht sofort eine dicke weisse Trübung; und das Wasser scheidet sich bald in der Form von Tröpfchen aus. Die Auflösung des flüssigen Paraffins im absoluten Alkohol kann also als Reagens auf den absoluten Alkohol selbst dienen.

Das flüssige Paraffin verhält sich in gleicher Weise gegen den Methylalkohol.

Reiner Amylalkohol und rohes Fuselöl lösen sich im flüssigen Paraffin auf. Es ist wahrscheinlich, dass man dieses Verhalten zur Trennung der Fuselöle von den zum Genuss bestimmten Alkoholen anwenden könnte, da sie sich nicht mit flüssigem Paraffin mischen.

Das flüssige Paraffin löst Chlor, Brom und Jod in reichlicher Menge auf. Die Bromlösung entwickelt, vorausgesetzt, dass das Brom frei von Bromwasserstoffsäure war, geringe Mengen dieser Säure, ein Beweis, dass sich Spuren von Substitutionsprodukten bilden.

Das flüssige Paraffin löst farblosen Phosphor in geringer Menge auf. Die Chloride, Bromide und Jodide des Phosphors lösen sich darin in grosser Menge auf, die beiden ersteren lösen sich in jedem Verhältniss, die letzteren trennen sich bald davon. Endlich löst das flüssige Paraffin sehr gut die Chlor-, Brom- und Jodalkyle.

Wenn man in einen Kolben, der in kaltem Wasser steht, ein Stück farblosen Phosphor bringt, dieses mit flüssigem Paraffin bedeckt, und nun einen Strom trocknen Chlors darüber streichen lässt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, aber man bemerkt weder Explosionen noch Lichterscheinungen. Sobald das Chlor nicht mehr absorbiert wird, kann man das Phosphortrichlorid abdestilliren und es nachträglich in Phosphorpentachlorid überführen. Wenn man das Trichlorid destillirt, so wird das flüssige Paraffin theilweise zersetzt und schwärzt sich. Nichts desto weniger ist diese Art der Darstellung eine schnelle und ungefährliche.

Bringt man das Brom tropfenweise auf den im flüssigen Paraffin liegenden Phosphor, so zeigen sich bald starke Lichterscheinungen. Eine Gefahr der Explosion ist nicht vorhanden, wenn man die Flüssigkeit gehörig abkühlt. Man kann durch Destillation das Phosphor-

tribromid trennen; die Ausbeute ist sehr reichlich. Bei dieser Reaktion scheint das flüssige Paraffin ein wenig angegriffen zu werden.

Dieselben Erscheinungen treten ein, wenn man Jod an Stelle des Broms anwendet. Die gebildeten Phosphorjodide scheiden sich in Form einer bräunlichen Masse aus.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass das flüssige Paraffin den Schwefelkohlenstoff in den Fällen ersetzen kann, wo es sich um den Phosphor und die Halogene handelt. Es hat vor dem Schwefelkohlenstoff und dem Chloroform den Vortheil, dass es nicht flüchtig ist. Und deswegen kann man es vortheilhaft zur Darstellung der flüchtigen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen anwenden.

#### Darstellung der Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure.

Die Darstellung der reinen und wasserfreien Bromwasserstoffsäure ist langwierig und umständlich. Gewöhnlich lässt man langsam Brom auf rothen Phosphor fließen, welcher sich in einem durch Eis gekühlten Kolben befindet. Man hat ferner dafür Sorge zu tragen, dass fortwährend ein Strom trockener Kohlensäure durch den Kolben streicht. Man destillirt das Tribromid ab, welches häufig mit Pentabromid gemischt ist und zersetzt es durch Wasser, um die Bromwasserstoffsäure zu erhalten.

Man kann dieses Gas, rein und wasserfrei, auf eine viel schnellere und einfachere Weise herstellen, wenn man sich des weissen Phosphors und des flüssigen Paraffins bedient.

Man wägt ein Stück weissen Phosphors unter dem flüssigen Paraffin und berechnet die Menge Brom, welche erforderlich ist, den Phosphor in Phosphortribromid überzuführen. (Auf 10 g Phosphor müssen 77 g Brom und 18 g Wasser kommen.) Der Phosphor wird in einen kleinen Kolben gebracht und mit einer fingerdicken Schicht flüssigen Paraffins bedeckt. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, durch dessen eine Oeffnung eine senkrechte Röhre geht, welche als aufsteigender Kühler wirken soll; durch die andere Oeffnung geht ein Tropftrichter, welcher das Brom enthält. Mit einem Wort, dieser Apparat ist ebenso eingerichtet wie derjenige, welcher zur Darstellung des Phosphortribromids dient.

Man trägt nun unter steter Kühlung des Kolbens das Brom langsam ein. Wenn alles Brom zugefügt ist, bringt man die erforderliche Menge Wasser in den Tropftrichter und lässt es tropfenweise auf das Phosphortribromid fließen. Die Bromwasserstoffsäure entwickelt sich regelmässig. Man reinigt sie, indem man sie durch eine doppelt gebogene Röhre passiren lässt, welche ein wenig rothen Phosphor und

Phosphorsäureanhydrid enthält, falls man sie wasserfrei haben will. Zum Schluss erhitzt man im Sandbade, um die letzten Spuren von Bromwasserstoff überzutreiben. Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Die Darstellung der Jodwasserstoffsäure geschieht in ähnlicher Weise. Man setzt das Jod anfangs in geringen Quantitäten zu dem Phosphor, welcher sich in dem flüssigen Paraffin befindet, dann zersetzt man durch Wasser und zuletzt erhitzt man im Sandbade. Die Entwicklung ist regelmässig und die Ausbeute fast die theoretische.

#### Darstellung von Jodäthyl.

Man verfährt wie bei der Darstellung der Jodwasserstoffsäure. Sobald alles Jod zugefügt ist, ersetzt man das Chlorcalciumrohr, welches durch den den Kolben schliessenden Pfropfen geht, durch eine zum Destilliren dienende Röhre, in deren senkrechten Arm man einen Scheidetrichter einsetzt, welcher etwas mehr als die theoretische Menge Alkohol enthält. (Der angewandte Alkohol war durch gebrannten Kalk gereinigt worden.) Der andere Arm der Röhre ist mit einem aufsteigenden Kühler verbunden. Man lässt den Alkohol in geringen Mengen in den Kolben einfließen. Es erfolgt eine kräftige Wirkung. Das Jodäthyl destillirt über und fliesst in den Apparat zurück. Wenn die Wirkung schwächer wird, erhitzt man einige Minuten auf dem Sandbade, die Flüssigkeit entfärbt sich schnell und wird gelblich. Man destillirt auf dem Sandbade über, zum Schluss auf dem Drahtnetze, bis das Thermometer auf  $110^{\circ}$  steigt. Es ist dieses erforderlich, um die letzten Spuren von Jodäthyl überzutreiben.

Man erhält sofort, wenn man 13 g Phosphor, 160 g Jod und 60 g Alkohol anwendet 190 g rohes, völlig farbloses Jodäthyl, welches mit ein wenig Jod (was kaum erforderlich ist), dann mit Natrium behandelt und durch Chlorcalcium getrocknet, 182 g Jodäthyl ergab. Dasselbe siedete bei  $72.5^{\circ}$  und hatte das specifische Gewicht 1.944 bei  $15^{\circ}$ .

Die Darstellung war nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden beendet; die Ausbeute war 93 pCt. Das flüssige Paraffin kann noch für andere Zwecke verwandt werden.

Das auf dieselbe Weise hergestellte Jodmethyl ergab eine Ausbeute von 90 pCt.

Lüttich, Laboratorium des pharmaceutischen Instituts.