525. Karl Seubert: Analyse gasförmiger halogenhaltiger Kohlenwasserstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Tübingen.]
(Eingegangen am 14. October.)

Bei der Analyse von Methylchlorid durch Verpuffen mit Sauerstoff und Luft im Bunsen'schen Eudiometer erhielt G. Schlegel 1) Resultate, welche der Umsetzungsgleichung

$$CH_3Cl + 1.5O_2 = CO_2 + H_2O + HCl$$

entsprachen. Kurze Zeit nachher fand ich,2) dass bei der Verbrennung von Methylbromid mit Sauerstoff der chemische Vorgang nach dem Schema

$$CH_3Br + 1.75O_2 = CO_2 + 1.5H_2O + \frac{1}{2}Br_2$$

verlaufe. Es erschien wünschenswerth durch weitere Versuche festzustellen, in welchem Maasse dieses Verhalten zur Analyse gasförmiger Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffradicale verwendbar ist. Untersucht wurden nachstehende Verbindungen:

- I. Fluoride: Aethyl-, Propyl- und Butylfluorid 3);
- II. Chloride: Methyl- und Aethylchlorid;
- III. Bromide: Methylbromid.

Es ergab sich, dass die genannten Fluoride und Chloride bei der Verpuffung mit der genügenden Menge Sauerstoff stets neben Kohlensäure und Wasser Halogen wasserstoff liefern, entsprechend der allgemeinen Gleichung

$$C_n H_{2n+1} R + 1.5 n O_2 = n CO_2 + n H_2O + HR.$$

Der gebildete Halogenwasserstoff wird von dem Wasser im Eudiometer absorbirt, verschwindet also für die Messung, so dass die Alkylfluoride und -Chloride in Bezug auf die bei ihrer Verbrennung auftretende Contraction (und Wasserbildung) und Kohlensäure sich wie

- 1) Ann. Chem. Pharm. 226, 150.
- 2) Die betreffende Analyse findet sich in H. Bauer's Inaug.-Diss. Tüb. 1884 und Ann. Chem. Pharm. 229, 189; vergl. auch 226, 151, Anmerkung.
- 3) Diese Gase wurden von Herrn stud. Giersbach aus saurem Kalium-fluorid und den betreffenden alkylschwefelsauren Kaliumsalzen dargestellt. Leider waren die Mengen des erstmals dargestellten Propyl- und Butylfluorids zu gering, um mehr als das unten angeführte über ihre Eigenschaften feststellen zu können.

Alkylene mit gleicher Zahl von Kohlenstoffatomen verhalten, denn bei diesen verläuft die Reaction:

$$C_nH_{2n} + 1.5 \text{ n O}_2 = \text{n CO}_2 + \text{n H}_2O.$$

Die Verbrennung allein vermag demnach keinen Aufschluss zu geben, ob eine Halogenalkylverbindung oder ein Alkylen vorliegt, vielmehr muss in ersterem Falle der gebildete Halogenwasserstoff nachgewiesen werden.

Die Chlorwasserstoffsäure ist leicht zu ermitteln, wenn man die Verpuffung des Gases über etwas Wasser vornimmt, dieses vom Quecksilber trennt und mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt; auch kann die zur Absorption der Kohlensäure verwendete Natronlauge entsprechend auf Chlor geprüft werden. Schwieriger ist der Nachweis der Flusssäure; es ist mir bei den ausserordentlich geringen Mengen, um die es sich hier handelt (etwa 1 ccm Gas!) keine der directen Reactionen gelungen. Wohl aber war die Bildung von Säure unzweifelhaft nachzuweisen durch Verpuffen des Gases über Wasser, das mit empfindlicher Lakmustinktur gefärbt war. Sofort nach der Explosion schlug die Farbe in zwiebelroth um und blieb auch bei längerem Kochen unverändert. Die Kohlensäure tlagegen färbt, wie ich durch Gegenversuche festgestellt habe, unter dem nach der Verpuffung herrschenden geringen Drucke den Indicator noch nicht nach Art der Säuren, sondern erst nach wesentlicher Steigerung des Druckes und dann in der bekannten unbeständigen Weise.

Von bromsubstituirten Kohlenwasserstoffen kommt nur das Methylbromid hier in Betracht. Dasselbe verpufft, wie ohne Zweifel auch seine Homologen und die Jodide, nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_n H_{2n+1} R + \left(n + .\frac{n+0.5}{2}\right) O_2 = n C O_2 + (n+0.5) H_2 O_2 + \frac{1}{2} R_2.$$

In diesem Falle wird Halogen frei von dem Quecksilber aufgenommen und entzieht sich so der Messung. Die Bromide und Jodide verhalten sich demnach bei der Verbrennung im Eudiometer wie die entsprechenden isolirten Alkoholradicale sich verhalten würden. Das Brom ist unmittelbar nach der Verpuffung an der Farbe seines Dampfes sicher zu erkennen.

Auf diese Weise ist die Anwesenheit und Natur der Halogene in ihren gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen rasch und leicht zu ermitteln.

Es war sodann zu untersuchen, ob der chemische Vorgang bei der Verpuffung dieser Gase genügend genau nach den angeführten Gleichungen verläuft, um eine quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff und damit die Ermittelung der betreffenden Alkyle zu gestatten.

Es wurden die oben genannten Gase wie auch schon behufs Nachweis der Halogene in dem von Lothar Meyer und mir früher¹) beschriebenen Eudiometer bei stark vermindertem Drucke der Verbrennung unterworfen. Den Gasen wurde etwas mehr als die berechnete Menge Sauerstoff zugefügt und der Ueberschuss des letzteren häufig noch durch Verpuffen mit Wasserstoff direct bestimmt.

Der Kürze halber sind die Gasvolumina nachstehend in Theilstrichen der Eudiometerscala und reducirt auf 0° und 1 m Druck angegeben; je 12 Theilstriche entsprechen einem Volum von 2.4 ccm, ein Theilstrich also 0.2 ccm.

1. Aethylfluorid.

Das Gas wurde aus äthylschwefelsaurem Kalium und saurem Kaliumfluorid bereitet und durch Aetzkali von der beigemengten Kohlensäure (bis 25 pCt.) befreit.

Vorgang:
$$C_2H_5F + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + HF$$

4 Vol. 2 Vol.

Aathylfluorid 7.410

Mithin beträgt die Contraction $\mathfrak{E}=2$ Vol. oder $\frac{\mathfrak{E}}{2}=\dim$ Volumen des brennbaren Gases \mathfrak{B} ; die Kohlensäure \mathfrak{K} ebenfalls 2 Volumina oder $\frac{\mathfrak{K}}{2}=\mathfrak{B}$. Der Druck vor der Verpuffung betrug 200 mm.

93 - 7 410

Versuch I.

Aethyllidorid	7.410	$\mathfrak{D} = 7.410$
Contraction	14.980	$\frac{\mathfrak{G}}{2} = 7.490$
Kohlensäure	14.775	$\frac{\Re}{2} = 7.388$
Versuch II. Druck	189 qmm.	
Aethylfluorid	$\boldsymbol{6.532}$	$\mathfrak{B} = 6.532$
Contraction	13.099	$\frac{6}{2} = 6.549$
Kohlensäure	12.988	$\frac{\Re}{2} = 6.494$

In diesem Versuche wurde der zurückbleibende Sauerstoff mit einem Ueberschusse von Wasserstoff verpufft und aus der zweiten Contraction zu 7.062 gefunden statt 7.136, eine Abweichung, die inner-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 87 u. ff. Ueber die Berechnung der Gasanalysen siehe Lothar Meyer, das., S. 115; vgl. auch den Art. »Analyse, volumetrische, von Gasen« im Handwörterbuch d. Chem. Bd. 1, S. 497 u. ff. von Dittmar.

halb der zulässigen Fehlergrenzen liegt. Das Aethylfluorid war somit als rein zu betrachten, was auch daraus hervorgeht, dass 19.629 Sauerstoff zur Verbrennung verbraucht wurden, während die Theorie nach obiger Formel $3 \times 6.532 = 19.596$ verlangt.

2. Propylfluorid.

Dieses Gas bildet sich beim Erhitzen von propylschwefelsaurem Kalium mit saurem Kaliumfluorid in relativ geringer Menge. Daneben treten Kohlensäure, bedeutende Mengen von Kohlenoxyd und auch freier Sauerstoff auf. 1) Propylfluorid ist ein ätherisch riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, das mit Sauerstoff lebhaft und mit violettrothem Lichte verpufft. Es wurde mit pyrogallussaurem Kalium und Kupferchlorür gereinigt.

Vorgang:
$$C_3 H_7 F + 4.5 O_2 = 3 CO_2 + 3 H_2 O + HF$$

5.5 Vol. 3 Vol.

Demnach Contraction 2.5 Vol. oder $\frac{2}{5}$ © = \mathfrak{B} und Kohlensäure 3 Vol. oder $\frac{\Re}{3}$ = \mathfrak{B} .

Versuch I. Druck 164.6 mm.

Propylfluorid 4.240

Propylfluorid
 3.261

$$\mathfrak{B} = 3.122^{2}$$
)

 Contraction
 7.906
 $\frac{2}{5}$ © = 3.162

 Kohlensäure
 9.471
 $\frac{\Re}{3}$ = 3.157

Versuch II. Mit Gas einer neuen Darstellung. Druck 165,4 mm.

 $\mathfrak{B} = 4.240$

1.0		
Contraction	10.431	$\frac{2}{5} \mathfrak{C} = 4.172$
Kohlensäure	12.459	$\frac{\Re}{3} = 4.153$
Versuch III. Druck	170 mm.	
Propylfluorid	5.877	$\mathfrak{B} = 5.877$
Contraction	14.673	$\frac{2}{5}$ © = 5.869
Kohlensäure	17.469	$\frac{\Re}{3} = 5.823$

¹⁾ Aehnlich beim Butylfluorid; der etwas verwickelte Vorgang ist noch nicht aufgeklärt.

³) Die Bestimmung des restirenden Sauerstoffs hatte einen Gehalt des Gases von 0.139 Stickstoff ergeben, der hier von der angewandten Menge in Abzug gebracht ist.

3. Butylfluorid.

Aus butylschwefelsaurem Kalium und saurem Kaliumfluorid dargestellt; dem Propylfluorid sehr ähnlich.

Vorgang:
$$C_4H_9F + 6O_2 = 4CO_2 + 4H_2O + HF$$

 7 Vol.
 4 Vol.

 Contraction 3 Vol. oder $\frac{G}{3} = \mathfrak{B}$

 Kohlensäure 4 Vol. oder $\frac{\mathfrak{K}}{4} = \mathfrak{B}$

 Versuch I. Druck 200 mm.
 $\mathfrak{B} = 4.137^{-1}$

 Butylfluorid 4.293
 $\mathfrak{B} = 4.071$

 Kohlensäure 15.804
 $\frac{\mathfrak{K}}{4} = 3.951$

 Versuch II. Druck 245.6 mm.
 $\mathfrak{B} = 5.745^{-2}$

 Contraction 17.236
 $\frac{\mathfrak{K}}{3} = 5.745^{-2}$

 Kohlensäure 22.462
 $\frac{\mathfrak{K}}{4} = 5.616^{-2}$

 Versuch III. Druck 218.4 mm.
 $\mathfrak{B} = 4.777^{-3}$

 Contraction 14.333
 $\frac{\mathfrak{K}}{3} = 4.778^{-2}$

 Kohlensäure 18.685
 $\frac{\mathfrak{K}}{4} = 4.671^{-2}$

4. Methylchlorid.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Auflösung von Zinkchlorid in Methylalkohol dargestellt.

Vorgang:
$$CH_3Cl + 1.5O_2 = CO_2 + H_2O + HCl$$

2.5 Vol. 1 Vol.
Contraction 1.5 Vol. oder $\frac{2}{3}$ © = \mathfrak{B}

Versuch I. Die Verpuffung erfolgte erst bei 300 mm Druck mit starkem Schlage; das Quecksilber wurde etwas angegriffen in Folge der Bildung von freiem Chlor (vergl. unten Aethylchlorid).

oder

 $\mathcal{R} = \mathcal{P}$

Kohlensäure 1 Vol.

¹⁾ Die Verpuffung des Gasrestes mit Wasserstoff ergab einen Gehalt von 0.156 Sauerstoff, der hier in Abzug gebracht ist.

²) Abzüglich 0.215 Sauerstoff im Gase.

³⁾ Abzüglich 0.170 Sauerstoff im Gase.

Methylchlorid	12.749	$\mathfrak{B} = 12.749$
Contraction	18.491	$\frac{2}{3}$ © = 12.327
Kohlensäure	13.464	$\Re = 13.464$

Der Verbrauch an Sauerstoff betrug 18.206, während von der Theorie $1.5 \times 12.749 = 19.124$ verlangt werden. Das Gas war demnach nicht völlig rein.

Versuch II. Verpuffung durch den starken Funken eines Rühmkorff'schen Inductors bei 150 mm.

Methylchlorid	12. 637	$\mathfrak{B} = 12.637$
Contraction	17.009	$\frac{2}{3}$ © = 11.339
Kohlensäure	14.678	$\Re = 14.678$

In diesem Versuche war das Eudiometer nur schwach benetzt worden, wodurch offenbar der Kohlensäure etwas Chlorwasserstoff beigemengt war. Zieht man 1.947, d. h. diejenige Grösse, um welche die Contraction geringer ist als die theoretisch geforderte Zahl 18.956, von der Kohlensäure ab, so ergiebt diese $\Re=12.731$. Für den normalen Verlauf der Reaction spricht auch der Sauerstoffverbrauch von 19.050, welcher dem von der Umsetzungsgleichung $1.5 \times 12.637 = 18.957$ verlangten sehr nahe kommt.

Versuch III. Im stark genetzten Eudiometer. Druck 150 mm.

Methylchlorid	12.4 68	$\mathfrak{B} = 12.468$
Contraction	19.466	$\frac{2}{3}$ & = 12.977
Kohlensäure	11.615	$\Re = 11.615$

Auch hier stimmt der Verbrauch an Sauerstoff, 18.613, mit dem berechneten $1.5 \times 12.468 = 18.702$ sehr nahe überein, während die Werthe aus & und & stark auseinander gehen. Es rührt dies vermuthlich von der Absorption von Kohlensäure im Wasser her; schlägt man das Plus der Contraction mit 0.764 zur Kohlensäure, so ergiebt diese 12.379. Der gewöhnliche Grad der Benetzung hat sich auch hier am zweckmässigsten erwiesen.

5. Aethylchlorid. Vorgang: $C_2H_5Cl + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + HCl$ 4 Vol. 2 Vol.

Demnach Contraction 2 Vol. oder
$$\frac{@}{2} = \Im$$

Kohlensäure 2 Vol. oder
$$\frac{\Re}{2} = \mathfrak{B}$$

Das Quecksilber war nach der Verpuffung stets schwach angegriffen in Folge der Bildung von etwas freiem Chlor. Das Auftreten von Chlor wurde bestätigt durch einen Versuch, in welchem die Explosion über Jodkaliumlösung ausgeführt wurde; letztere färbte sich sofort gelb und lieferte die Reactionen des freien Jodes.

Es verläuft also die Reaction nur zum kleinsten Theile nach der Gleichung:

$$C_2 H_5 Cl + 3.25 O_2 = 2 C O_2 + 2.5 H_2 O + \frac{1}{2} Cl_2$$

4.25 Vol. 2 Vol.

Während die Kohlensäure unverändert 2 Vol. beträgt, steigt die Contraction von 2 auf 2.25 Vol., wird daher in Folge der Bildung von freiem Chlor zu gross beobachtet werden, ebenso der Verbrauch an Sauerstoff, wie dies in den nachstehenden drei Versuchen der Fall war.

Versuch I. Druck 200.4 mm.

Aethylchlorid	7.443	$\mathfrak{B} = 7.443$
Contraction	16.388	$\frac{@}{2} = 8.194$
Kohlen sä ure	14.303	$\frac{\Re}{2} = 7.151$

Der Verbrauch an Sauerstoff berechnet sich nach der ersten Gleichung zu $3 \times 7.443 = 22.329$, während in der That 23.248 verbraucht wurden.

Versuch II. Druck 193.5 mm.

Aethylchlorid	7.316	$\mathfrak{B} = 7.316$
Contraction	16.169	$\frac{@}{2} = 8.085$
Kohlensäure	14.171	$\frac{\Re}{2} = 7.086$

Auch hier hat sich die Contraction zu gross ergeben und dem berechneten Verbrauche an Sauerstoff von 21.948 gegenüber steht ein beobachteter von 23.024.

Versuch III. Druck 206.8 mm.

Aethylchlorid	8.273	$\mathfrak{B} = 8.273$
Contraction	17.762	$\frac{@}{2} = 8.881$
Kohlensäure	16.632	$\frac{\Re}{2} = 8.316$

Der Rest an Sauerstoff, 3.584 Theilstriche, wurde zur Controle mit Wasserstoff verpufft und aus der Contraction 3.532 gefunden; das Aethylchlorid war somit rein.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 18, 293.

Auch in diesem Versuche ist die Contraction und der Verbrauch an Sauerstoff mit 26.121 zu gross gefunden, da sich für letzteren nur 24.819 aus der ersten Gleichung berechnen.

6. Methylbromid.

Die Verbindung war nach Merrill 1) aus Methylalkohol, rothem Phosphor und Brom dargestellt.

Vorgang:
$$CH_3Br + 1.75O_2 = CO_2 + 1.5H_2O + \frac{1}{2}Br_2$$

2.75 Vol. 1 Vol.

Mithin Contraction 1.75 Vol. oder $\frac{4}{7}$ © = \mathfrak{B}
Kohlensäure 1 Vol. oder $\mathfrak{K} = \mathfrak{B}$

Die Verpuffung erfolgte bei etwa 200 mm Druck erst nach mehrmaligem Ueberschlagen des schwachen Funkens eines kleinen Chromsäureelementes. Dabei zeigte sich vor der Entzündung an den Drähten ein schweres, weisses Wölkchen, wohl von Bromwasserstoff herrührend. Neben der oben angeführten Reaction tritt unter Umständen, wenn auch in sehr geringem Maasse, nachstehende auf:

$$CH_3 Br + 1.5 O_2 = CO_2 + H_2 O + H Br$$

2.5 Vol. 1 Vol.

Die Contraction wird dann 1.5 Vol. statt 1.75, der Sauerstoffverbrauch ebenfalls 1.5 statt 1.75, beide werden demnach in diesem Falle zu gering gefunden werden.

Der kräftige Funke einer Leydener Flasche bewirkt sofort die Verpuffung. Die Absorption des Bromes durch das Quecksilber erfolgt ziemlich rasch und war nach zwei Stunden stets vollendet; durch Steigerung des Druckes kann sie erheblich beschleunigt werden. Da jedoch das entstandene Bromür leicht an der Eudiometerwand haftet und dann die Ablesung erschwert, so lässt man die Absorption bei einem geringeren Drucke als dem für die Ablesung einzustellenden vor sich gehen; beim schliesslichen Heben durchbricht die Quecksilberkuppe die über ihr lagernde Haut des Quecksilbersalzes und erscheint blank an einer gleichfalls blanken Stelle des Eudiometers, so dass die Ablesung mit der gleichen Schärfe wie sonst geschehen kann.

Versuch I 1).

Methylbromid	16.165	$\mathfrak{B} = 16.165$
Contraction	28.487	$\frac{4}{7} \mathfrak{C} = 16.278$
Kohlensäure	16.354	$\Re = 16.354$

¹⁾ Das zu diesem Versuche dienende Gas hatte H. Bauer durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dichlormethoxylacetonitril erhalten (Ann. Chem. Pharm. 229, 187); die Analyse wurde im Bunsen'schen Eudiometer ausgeführt.

Statt des berechneten Verbrauches an Sauerstoff von 28.289 wurde ein solcher von 28.476 beobachtet, es hatte also keine Bildung von Bromwasserstoff stattgefunden.

Versuch II. Druck 270 mm; die Explosion erfolgt lebhaft und mit starkem weissgelbem Lichte.

Methylbromid	13.925	$\mathfrak{B} = 13.925$
Contraction	23.667	$\frac{4}{7}$ § = 13.524
Kohlensäure	13.745	$\mathfrak{K} = 13.745$

Der Verbrauch an Sauerstoff betrug statt der berechneten 24.369 nur 23.487 Theilstriche, eine Folge der Bildung von Bromwasserstoff, die auch durch das Auftreten weisser Nebel vor der Explosion sich bemerklich machte.

Versuch III. Druck 200 mm.

Methylbromid	10.956	$\mathfrak{B} = 10.956$
Contraction	18.750	$\frac{4}{7}$ © = 10.714
Kohlensäure	10.661	$\Re = 10.661$

Verbrauch an Sauerstoff 18.455 statt 19.173.

Versuch IV. Druck 201.2 mm.

Methylbromid	11.116	$\mathfrak{B} = 11.116$
Contraction	18.981	$\frac{4}{7}$ © = 10.846
Kohlensäure	10.918	$\Re = 10.918$

Verbrauch an Sauerstoff 18.783 statt der berechneten 19.453. Der Rest des Gases nach der Absorption der Kohlensäure betrug 6.069 Theilstriche; die Verpuffung mit Wasserstoff ergab darin 6.001 Sauerstoff, das Methylbromid war somit frei von Luft.

Versuch V. Druck 189 mm.

Methylbromid	10.148	$\mathfrak{B} = 10.148$
Contraction	17.687	$\frac{4}{7}$ © = 10.107
Kohlensäure	9.381	$\Re = 9.381$

Der Verbrauch an Sauerstoff betrug 16.920, statt 17.759. Auch hier erwies sich der Ueberschuss des Sauerstoffes als rein, indem die Verpuffung mit Wasserstoff ihn zu 7.263, statt 7.326, ergab.

Nachstehend gebe ich eine
Zusammenstellung der quantitativen Bestimmungen.

		Numme	er der V	ersuche:	
	I.	П.	m.	IV.	٧.
Aethylfluorid.		,			
Angewandt	7.410	6.532		_	_
Aus der Contraction	7.490	6.549	_		
Aus der Kohlensäure	7.388	6.494	_	_	_
Propylfluorid.					
Angewandt	3.122	4.240	5.877	_	_
Aus der Contraction	3.162	4.172	5.869	_	_
Aus der Kohlensäure	3.157	4.153	5.823	_	_
Butylfluorid.					
Angewandt	4.137	5.745	4.777	_	_
Aus der Contraction	4.071	5.745	4.778	_	_
Aus der Kohlensäure	3.951	5.616	4.671	_	_
Methylchlorid.					
Angewandt	12.749	12.637	12.468	_	_
Aus der Contraction	12.327	11.339	12.977	_	-
Aus der Kohlensäure	13.464	14.678	11.615	-	<u></u>
Aethylchlorid.					
Angewandt	7.443	7.316	8.273	_	_
Aus der Contraction	8.194	8.085	8.881	_	_
Aus der Kohlensäure	7.151	7.086	8.316	_	
Methylbromid.					
Angewandt	16.165	13.925	10.956	11.116	10.148
Aus der Contraction	16.278	13.524	10.714	10.846	10.107
Aus der Kohlensäure	16.354	13.745	10.661	10.918	9 .3 81

Die Zahlenangaben bedeuten Theilstriche des Eudiometers, reducirt auf 0° und 1 m Druck. 1 Theilstrich entspricht 0.2 ccm.

Die Beurtheilung der Versuchsergebnisse wird erleichtert, wenn man, wie in nachstehender Uebersicht, die beobachtete Contraction und Kohlensäure mit der von der Theorie geforderten vergleicht.

Für je 1 Volum			Contraction &	tion C		!	! - -	•	Kohlensäure R	äure K		! -
•	berechnet			gefunden			berechnet			gefunden		
:		ï	Ξ.	III.	IV.	V.		I.	II.	III.	IV.	۷.
Aethylfluorid	2.0	2.03	2.01	1	ı		2.0	1.99	1.99	1	1	I
Propylfluorid	2.5	2.53	2.46	2.50	-	1	3.0	3.03	2.94	2.97	1	1
Butylfluorid	3.0	2.95	3.00	3.00	1	1	4.0	3.83	3.91	3.91	1	I
Methylchlorid	1.5	1.45	1.35	1.56	ı		1.0	90.1	1.16	0.93	١	ı
Aethylchlorid	2.0	2.20	9.21	2.15	1	ı	2.0	1.92	1.94	2.01	١	I
Methylbromid	1.75	1.76	1.70	1.7.1	1.71	1.74	1.0	1.01	0.99	0.97	0.98	0.92
	_			_					-			

die aus der Contraction für das Acthylchlorid berechneten Werthe einen constanten Fehler zeigen, eine Folge der oben Es fällt sofort auf, dass die Analysen der Fluorverbindungen die zuverlässigsten Ergebnisse liefern, während besprochenen Bildung von freiem Chlor. Die Bestimmung der Kohlensäure ergab meist zufriedenstellende Resultate. Das Ergebniss dieser Versuche lässt sich dahin zusammenfassen:

- 1. Bei der Verpuffung halogensubstituirter gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff in geringem Ueberschusse und bei niederem Drucke bilden die Fluor- und Chlorverbindungen die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren neben Kohlensäure und Wasser, die Bromverbindungen aber freies Brom, Wasser und Kohlensäure. Während für die Fluorverbindungen diese Umsetzung mit voller Schärfe zu gelten scheint, kann bei den Chloriden nachweisbar etwas freies Chlor, bei den Bromiden wenig Bromwasserstoffsäure unter den Verbrennungsproducten auftreten.
- 2. Diese Reactionen lassen sich zum qualitativen Nachweise der Halogene in diesen Gasen verwerthen. Die quantitative Analyse fällt zwar aus den in der Abhandlung angegebenen Gründen nicht völlig scharf aus, giebt aber für viele Fälle hinreichend genaue Resultate. Das Verfahren ist mit sehr geringen Mengen des Gases (etwa 1 ccm) schon ausführbar.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass das Verhalten der Halogene bei diesen Verbrennungen in Uebereinstimmung ist mit dem, welches sie in freiem Zustande und als Wasserstoffsäuren in wässriger Lösung zeigen: Freies Chlor zersetzt das Wasser schon im diffusen Tageslichte, zunächst unter Bildung von Salzsäure; Brom und Jod bleiben in Wasser fast unverändert; andererseits sind Fluor- und Chlorwasserstoffsäure auch in concentrirter wässriger Lösung beständig, während bei Brom- und mehr noch bei Jodwasserstoffsäure die Abspaltung des Halogens mit grosser Leichtigkeit erfolgt.

Tübingen, den 12. October 1885.

526. K. Auwers: Zur Kenntniss des Pseudocumenols und des Pseudocumidins.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCXIII.] (Eingegangen am 6. October.)

Vor einiger Zeit theilte ich an dieser Stelle¹) einige Beobachtungen über Derivate des Pseudocumenols mit, denen ich jetzt einige Ergänzungen zufügen will. Indem ich bezüglich der genauen Beschreibung der Versuche und der analytischen Belege auf die von mir an anderem Orte²) gegebene ausführliche Darstellung verweise, begnüge

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2976 ff.

²) Auwers, Inaugural-Dissertation. Berlin, 1885.