

1-Butylol(1¹)-4-äthoxybenzol, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$,
 entsteht in einer Ausbeute von 60 pCt. bei der Reduction des Ketons mit
 Natrium und Alkohol. Sdp. 164—166° bei 23 mm Druck. Schmp.
 etwa 22°. Spec. Gewicht 1.003 bei 19°.

0.1562 g Subst.: 0.424 g CO_2 , 0.131 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.22, H 9.27.

Gef. » 74.14, » 9.31.

In 20 g des Carbinols wurde ein Salzsäurestrom bei 0° ca. 10 Stdn.
 langsam eingeleitet. Der Alkohol verwandelte sich dabei unter Wasser-
 abspaltung in das entsprechende Chlorid, das von der wässrigen, salz-
 säurehaltigen Schicht abgehoben wurde; es wurde mit geglühter Pott-
 asche von überschüssiger Salzsäure befreit.

Das rohe Chlorid wurde mit 3 Theilen Pyridin sechs Stunden
 unter Rückfluss gekocht und dann das Pyridin durch Eingiessen in
 verdünnte Salzsäure entfernt. Das sich abscheidende Oel wurde aus-
 geäthert, wiederholt mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, dann
 mit Wasser gewaschen, gut getrocknet und destillirt. *Butenylphenetol*
 ist ein farbloses Oel von angenehm aromatischem Geruch. Sdp. 123
 —124° bei 12 mm Druck; spec. Gewicht 0.9452 bei 20°.

0.1640 g Subst.: 0.492 g CO_2 , 0.135 g H_2O .

$C_{12}H_{16}O$. Ber. C 81.8, H 9.09.

Gef. » 81.82, » 9.15.

Die Untersuchung wird fortgeführt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

362. Edgar Wedekind: Ueber das Verhalten von Chlor- und Fluor-Wasserstoff gegen Sulfomonopersäure.

(Eingegangen am 7. Juni 1902.)

Bei der Herstellung von Caro'schem Reagens durch Vermischen
 von käuflichem Wasserstoffsperoxyd, das wechselnde Mengen von
 Salzsäure enthält, bemerkt man zuweilen einen unverkennbaren Chlor-
 geruch; das Chlor kann nur durch Oxydation des vorhandenen Chlor-
 wasserstoffes entstanden sein. Thatsächlich kann man mit Hilfe des
 sog. trocknen Reagenses von Baeyer Salzsäure in der Kälte zu
 Chlor oxydiren; übergießt man z. B. frisch hergestelltes, festes Reagens
 mit rauchender Salzsäure, so tritt unter Selbsterwärmung lebhaft
 Gasentwicklung auf, und das Gefäß ist in kurzer Zeit von gelben
 Chlordämpfen erfüllt; ähnlich verhält sich concentrirte Bromwasser-
 stoffsäure unter Entbindung von Bromdämpfen.

Weniger energisch, aber immerhin deutlich erkennbar, verläuft die Reaction mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen; leitet man z. B. gut getrocknetes Salzsäuregas in langsamem Strom durch ein Rohr, welches mit dem sog. festen Reagens locker gefüllt ist, so enthält das austretende Gas nach einiger Zeit beträchtliche Quantitäten Chlor und fällt beim Einleiten in Jodkaliumlösung grosse Mengen Jod aus.

Da wir somit in der Sulfomonopersäure ein Mittel haben, Halogenwasserstoff, selbst Chlorwasserstoff, in der Kälte zu Halogen zu oxydiren, und zwar eventuell unter gleichzeitiger Bindung des gebildeten Wassers durch die überschüssige Schwefelsäure, so lag der Gedanke nahe, auch den Fluorwasserstoff auf seine Oxydationsfähigkeit zu untersuchen. W. Nernst hat in seinem auf der vorjährigen Naturforscherversammlung¹⁾ zu Hamburg gehaltenen Vortrage: »Die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie«, den Gedanken angeregt, dass nach Auffindung der elektrochemischen Gewinnung des Fluors durch H. Moissan auch wieder Versuche zur Darstellung dieses Elementes auf rein chemischem Wege angestellt werden sollten, z. B. durch Oxydation des Fluorwasserstoffes unter Ausschluss von Wasser, welches etwa gebildetes Fluor wieder in Flusssäure verwandeln könnte.

Bei der enormen Reactionsfähigkeit des Fluors war indessen noch ein weiterer Umstand zu berücksichtigen, nämlich die Frage, ob das Oxydationsmittel, bezw. dessen Componenten, genügende Widerstandsfähigkeit gegen dieses Gas besitzen. Wie ich durch erneute Versuche feststellen konnte, ist Kaliumsulfat in der Kälte gegen Fluor durchaus beständig und wird erst beim Erhitzen angegriffen²⁾. Schwefelsäure wird nach Moissan unter bestimmten Bedingungen allerdings in Schwefelhexafluorid SF_6 ³⁾ verwandelt, bei langsamem Einleiten von Fluorgas in kalte, concentrirte Schwefelsäure ist indessen keine Reaction bemerklich: die Säure riecht auch nach längerem Stehen deutlich nach Fluor.

Wie nun eine Reihe von Versuchen gelehrt hat, ist die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure gegen Sulfomonopersäure durchaus beständig, und es ist keine Aussicht vorhanden, auf diesem Wege das Fluor zu isoliren. Das feste Reagens wurde z. B. mit frisch bereiteter, flüssiger Fluorwasserstoffsäure (Sdp. 19°) in einem Platinschälchen übergossen: es ist keine Reaction bemerkbar. Nach etwa

¹⁾ Verhandlungen 1902, Theil I.

²⁾ Vergl. Henri Moissan, Das Fluor und seine Verbindungen. Berlin 1900, S. 232.

³⁾ Vergl. Bull. soc. chim. [3] 27/28, 230 [1902] und Annales de chimie et de physique [7] 26, 145 [1902].

10 Minuten tritt bei Zimmertemperatur schwache Gasentwicklung auf, und in kurzer Zeit ist alle Flüssigkeit verdampft. Gasförmiger Fluorwasserstoff (aus saurem fluorwasserstoffsauerm Kalium) wurde durch ein Platinrohr geleitet, in welchem sich ein mit Sulfomonopersäure beschicktes Platinschiffchen befand; das entweichende Gas entzündete krystallisiertes Silicium nicht.

Um zu erfahren, ob sich etwa intermediär etwas Fluor gebildet habe, das mit dem gleichzeitig entstandenen Wasser hätte Ozon liefern können, wurden 3 g Reagens in einem kleinen Platinkolben¹⁾, der mit einem Ansatzrohr versehen war, mit flüssiger, wasserfreier Fluorwasserstoffsäure übergossen; das entweichende Gas wurde in ein Regenglas geleitet, worauf die darin enthaltene Luft analysirt wurde; dieselbe enthielt nur einen ganz geringen Ueberschuss an Sauerstoff, welcher ebenso gut aus dem Reagens stammen kann. Endlich wurde wasserfreie Fluorwasserstoffsäure in einem langen, beiderseits mit durchsichtigen Flussspath-Platten verschlossenen Platinrohr tropfenweise dem festen Reagens zugegeben: beim Durchsehen war keine Blaufärbung²⁾ zu bemerken.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich wieder die schon oft hervorgehobene Sonderstellung des Fluors unter den Halogenen, bzw. der Flusssäure unter den Halogenwasserstoffsäuren; eine Verbindung, die eine so grosse Bildungswärme (+ 38.6 Cal.) wie die Fluorwasserstoffsäure besitzt, wird naturgemäss ihrer Rückwärtsspaltung ausserordentlichen Widerstand entgegenzusetzen.

Hrn. Professor Henri Moissan möchte ich auch an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Interesse an den geschilderten kleinen Versuchen meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Paris, Sorbonne, 1. Juni 1902.

¹⁾ Originalapparat, welcher seiner Zeit zur Dichtebestimmung des Fluors gedient hat.

²⁾ Das Ozon, welches entsteht, wenn man einen Tropfen Wasser in eine Fluoratmosphäre bringt, ist bekanntlich so concentrirt, dass es die schöne, von Hautefeuille und Chappuis beschriebene, blaue Färbung zeigt.