Zusammensetzung der Gemische.

	O	CO	H	N	Verhältn. H : CO.
Vers. 1.	16,20	55,75	28,05	0	1,256
„ 2.	16,20	55,75	28,05	29,14	1,171
„ 3.	16,20	55,75	28,05	33,18	1,164
„ 4.	16,20	55,75	28,05	60,45	1,006

Auch bei dieser Versuchsreihe, sowie bei zwei anderen, konnte eine Constanz des Verhältnisses der verbrennenden Gase nicht mit der nöthigen Sicherheit ermittelt werden, wenn auch die gefundenen Quotienten sich leicht in einfachen ganzen Zahlen ausdrücken lassen: Vers. 1. $5:4=1,25$. Vers. 2 und 3. $7:6=1,166$, und Vers. 4. $1:1$. — Hier liegt jedenfalls ein merkwürdiges Zusammentreffen zufälliger Umstände vor.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, October 1878.

Ueber Brommethyl und Brommethylhydrat;

von

Dr. N. F. Merrill.

Das Brommethyl wurde zuerst von Pierre¹⁾ im Jahre 1864 durch Einwirkung von Brom und gewöhnlichem Phosphor auf Methylalkohol dargestellt. Pierre fand den Siedepunkt der Verbindung bei $+13^{\circ}$ ²⁾ und das specifische Gewicht = 1,664 bei 0° .

Später beobachtete Bunsen³⁾, dass Brommethyl als Produkt der Zersetzung des kakodylsauren Kakodylsuperbromids auftritt, und sich schon einige Grade unter 17° in ein dünnflüssiges durchsichtiges Liquidum verwandelt.

Mit der Darstellung einer grösseren Menge von Brommethyl beschäftigt, versuchte ich, die Verbindung mittelst

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 15, 325.

²⁾ Compt. rend. 75, 1440.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 46, 44.

294 Merrill: Brommethyl und Brommethylhydrat.

amorphen Phosphors statt des gewöhnlichen zu gewinnen, da mir Pierre's Methode keine gute Ausbeute geliefert hatte. Meine Versuche ergaben, dass bei Anwendung von rothem Phosphor die Menge des entstehenden Brommethyls eine relativ grössere ist, und dass dieses Verfahren, auch der leichteren Ausführbarkeit wegen, den Vorzug verdient.

In eine geräumige, durch Eiwasser kalt gehaltene und mit Rückflusskühler verbundene Retorte werden 133 Grm. amorphen Phosphors nebst 800 Grm. Methylalkohol gegeben und mittelst eines Tropftrichters allmählich 800 Grm. Brom zugefügt. Das nach Ablauf einiger Stunden durch gelindes Erhitzen in die mit einer Kältemischung umgebene Vorlage Uebergehende wird mit alkalischem Wasser gewaschen, darauf durch etwa vierundzwanzigstündiges Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und destillirt. Wenn bei der oben besprochenen Behandlung des Produktes mit alkalischem Wasser sich eine feste, weisse Masse ausscheidet (Brommethylhydrat, siehe unten), so braucht man dieselbe nur gelinde zu erwärmen, um das zur Bildung des Hydrates aufgenommene Brommethyl wieder zu gewinnen.

Zu meinem Befremden siedete diese Substanz nicht, wie das von Pierre beschriebene Produkt, bei $+13^{\circ}$, sondern bei $+4,5^{\circ}$ bis $5,5^{\circ}$. Das Destillat ging ganz constant bei $+4,5^{\circ}$ über (unter einem Druck von 757,6 Mm.). Auch das mit Hülfe der Mohr'schen Wage bestimmte specifische Gewicht = 1,732 bei 0° (Wasser von $0^{\circ} = 1$) weicht nicht unerheblich von Pierre's Angabe (1,664) ab. Dieser Verschiedenheit wegen wiederholte ich meine Versuche¹⁾ mehrmals sorgfältig, nachdem durch Analyse und Dampfdichtebestimmung die Reinheit der Substanz erwiesen war.

Analyse:

I. 1,0610 Grm. Substanzgaben (nach Carius) 2,0896 Grm. AgBr = 0,88912 Grm. Br.

¹⁾ Das zur Bestimmung des Siedepunktes verwendete Thermometer zeigte Zehntelgrade an und war auf seine Richtigkeit mit Sorgfalt geprüft. Die Thermometerkugel tauchte in die Flüssigkeit, in welcher sich eine Platinspirale befand, ein.

Merrill: Brommethyl und Brommethylhydrat. 295

II. 0,9522 Grm. Substanz, mit CuO, chroms. Blei und metall. Kupfer verbrannt, erzeugten 0,4454 Grm. CO₂ und 0,2814 Grm. H₂O.

Berechnet.		Gefunden.	
		I.	II.
C=12	12,63	—	12,75
H ₃ =3	3,16	—	3,28
Br=80	84,21	83,80	—
95	100,00		

Zwei nach Hofmann's Methode ausgeführte Bestimmungen der Dampfdichte lieferten folgende Zahlen:

	I.	II.
Substanz	0,2448 Grm.	0,2454 Grm.
Beobacht. Vol.	150,5 Cc.	149,4 Cc.
Temp. des Bades	100 ^o .	100 ^o .
Temp. des Zimmers	19,5 ^o .	19,4 ^o .
Barometerstand	748,8 Mm.	748,5 Mm.
Quecksilbersäule im Dampfmantel . . .	252,5 Mm.	252,1 Mm.
Quecksilbersäule unterhalb d. Dampfmantels	97 Mm.	97 Mm.
Spannung der Quecksilberdämpfe bei 100 ^o	0,75 Mm.	0,75 Mm.

Hieraus ergibt sich das Moleculargewicht der Substanz:

Gefunden.		Berechnet.
I.	II.	
94,08	94,96	95

Das so gewonnene reine Brommethyl bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem, ein wenig an Chloroform erinnernden Geruch und brennendem Geschmack. Wird eine Flamme dem Brommethylgase genähert, so verbrennt dasselbe mit grünlich-brauner, schwach russender Flamme unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff. Entfernt man die Flamme, so erlischt das Gas sogleich. Flüssiges Brommethyl ist mit Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mischbar. Durch Abkühlen bis zu — 20° wird die reine Verbindung nicht verändert, die wasserhaltige Substanz jedoch trübt sich deutlich.

Um die Eigenschaften des mittelst gewöhnlichen Phosphors dargestellten Produktes mit denjenigen der oben

296 Merrill: Brommethyl und Brommethylhydrat.

beschriebenen, mit rothem Phosphor gewonnenen Verbindung zu vergleichen, bezog ich von F. A. Kahlbaum in Berlin ein Präparat, welches wesentlich nach Pierre's Verfahren dargestellt war. Ich liess dasselbe zwei Tage lang mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung und fand darauf den Siedepunkt (wie oben angegeben bestimmt) bei $+4,6^{\circ}$ bis $5,5^{\circ}$ (Barometerstand = 751 Mm.), das spec. Gew. = 1,7116 bei 0° .

Es liegt die Vermuthung nahe, dass das von Pierre untersuchte Produkt noch etwas Wasser enthalten hat und deshalb höheren Siedepunkt und geringeres spec. Gew. besass. Der mit einer kleinen Probe ausgeführte Versuch ergab, dass mit einigen Tropfen Wasser versetztes Brommethyl in der That um einige Grade höher siedet, als die reine Substanz.

In kälterer Jahreszeit beabsichtige ich, auf die experimentelle Prüfung dieser Frage zurückzukommen. Auch die Aenderung des spec. Gewichtes des Brommethyls, durch Beimengung kleiner Quantitäten von Wasser, soll durch genauere Versuche festgestellt werden.

Brommethylhydrat.

Wird stark abgekühltes Brommethyl in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine weisse krystallinische Masse aus, welche man auf den ersten Blick für Eis zu halten geneigt hat. Der Umstand jedoch, dass die Substanz noch über $+4^{\circ}$ längere Zeit fest bleibt, ohne sich im Geringsten zu verändern, zeigt alsbald, dass Eis nicht die Ursache der Krystallisation sein kann.

Führt man der festen Masse allmählich Wärme zu, so beginnt bei nahezu $+5^{\circ}$ eine Gasentwicklung, welche mit steigender Temperatur zunimmt und bei ungefähr $+12^{\circ}$ ihr Ende erreicht. In einem Falle ist es gelungen, in Wasser von $+8^{\circ}$ bis zu 15° steigender Temperatur kleine Flocken fast eine Stunde lang zu erhalten.

Alles dieses deutet darauf hin, dass man es hier mit einer Verbindung von Brommethyl und Wasser zu thun

hat. Ein Hydrat des Chlormethyls wurde schon vor längerer Zeit von Baeyer¹⁾ beschrieben, jedoch nicht genauer untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass beide Verbindungen, welche in ihren äusseren Eigenschaften den Hydraten von Chlor und Brom sehr ähnlich sind, analoge Zusammensetzung haben.

Das aus dem Brommethylhydrat, von etwa $+5^{\circ}$ an, übergehende Gas ist durch seine charakteristischen Eigenschaften leicht erkennbar; nach beendiger Gasentwicklung bleibt reines Wasser zurück, welches bei rascher Zersetzung der Verbindung, in Folge der Verdunstungskälte, gefriert. Bemerkenswerth ist, dass die Gegenwart einer sehr kleinen Menge Kalihydrat die Bildung des Hydrates zu beschleunigen scheint.

Da in der gegenwärtigen warmen Jahreszeit die Handhabung eines Körpers, der sich bei einer so niedrigen Temperatur zersetzt, äusserst schwierig ist, so konnte die Zusammensetzung des Brommethylhydrates nur annähernd ermittelt werden.

In einer gewogenen Glasröhre von 10 Cm. Länge und 2 Cm. Weite, welche an beiden Enden durch gut eingeschliffene Glashähne verschlossen werden konnte, wurde abgekühltes Brommethyl mit Wasser vermischt. Nachdem ein grosser Theil des Röhreninhalts erstarrt und die Temperatur des Gefässes auf einige Grade über 0° gestiegen war, wurde alles flüssig Gebliebene mit Hülfe der Luftpumpe abgesogen. Aus der nun wieder gewogenen Röhre strömte beim Oeffnen eines der beiden Hähne durch gelindes Erwärmen das Brommethylgas aus; es wurde über Chlorealcium geleitet und in einer Röhre über Quecksilber aufgefangen.

I. 2,557 Grm. Substanz gaben 124,35 Cc. (auf 0° , 760 Mm. reducirt) trocknes Gas = 0,529 Grm. CH_3Br .

II. 4,177 Grm. Substanz gaben 210,33 Cc. trocknes Gas = 0,894 Grm. CH_3Br .

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **103**, 181.

298 Loew: Kupferoxyd-Ammoniak als Oxydationsmittel.

Die Resultate dieser Versuche entsprechen annähernd der Formel: $\text{CH}_3 \text{Br} + 20 \text{ aq.}$, welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
$\text{CH}_3 \text{Br}$	20,88 %	20,67 %	21,41 %

Diese Zahlen können jedoch kein grosses Vertrauen beanspruchen, da die Substanz möglicherweise etwas Eis beigemischt enthielt.

Im Laufe des kommenden Winters hoffe ich diesen Gegenstand wieder aufnehmen zu können, um die Zusammensetzung des Brommethylhydrates, wenn möglich, mit Sicherheit festzustellen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im Juli 1878.

Kupferoxyd-Ammoniak als Oxydationsmittel;

von

Oscar Loew.

Die rasche Oxydation des Kupfers durch gasförmigen Sauerstoff beim Contact mit Ammoniak gewinnt dadurch noch ein erhöhtes Interesse, dass ein Theil des Ammoniaks hierbei in salpetrige Säure übergeht. Nach Berthelot¹⁾ nimmt das Metall genau doppelt soviel Sauerstoff auf, als das Ammoniak. Schönbein beobachtete diese Nitritbildung auch bei Berührung von Kupferoxydulammoniak mit Luft und beim „langsamen Auflösen von Kupferoxydhydrat in Ammoniak bei Luftzutritt“ und schliesst hieraus,²⁾ dass „das Kupfer im metallischen wie oxydirten Zustande die Fähigkeit besitze, den Sauerstoff zur Nitrication zu veranlassen²⁾“. Hiermit ist jedoch nur eine Umschreibung, aber keine Erklärung geliefert.

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] 1, 384.

²⁾ Dies. Journ. 82 u. 84.