bestimmt. Auf 0,613 Bromsilber wurden 0,1165 pyrophosphorsaure Magnesia, also auf 0,2606 Brom 0,0333 Phosphor gefunden, woraus sich eine mit den berechneten Zahlen genügende Uebereinstimmung ergibt:

	berechnet	gefunden
P	11,11	10,64
Br ₃	83,33	83,33
O ₂	5,56	6,03
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

**Ueber die bei der technischen Gewinnung des
Broms beobachtete flüchtige Bromverbindung;
von M. Hermann.**

Bei der Darstellung des Broms aus den letzten Antheilen der aus der Schönebecker Salzsoole gewonnenen Mutterlauge (Erdmann's Journal Bd. LX, Heft 5) destillirt neben dem freien Brom eine ölartige Flüssigkeit ab, die, weil sie weniger flüchtig ist, als das Brom selbst, in der ersten der angewandten Vorlagen zurückbleibt.

Ich habe diese Substanz früher für eine bestimmte Verbindung gehalten, von der Form C_2HBr_2 , und ich glaubte die Schwankungen ihres Siedepunkts der Leichtigkeit zuschreiben zu dürfen, mit welcher dieselbe zersetzt wird, da ich beobachtete, daß der Kochpunkt bei der Destillation in einem Strome von Kohlensäure sich längere Zeit constant erhielt.

Späterhin, wo die nachstehenden Untersuchungen, welche ich im Laboratorium zu Heidelberg unter Leitung des Herrn Professor Bunsen ausgeführt habe, mich veranlaßten, die Destillationen wieder vorzunehmen, um ein von jeder Ver-

unreinigung befreites Product zu bereiten, und mir auch gröfsere Mengen (beiläufig $11\frac{1}{2}$ Pfund) der rohen Masse zu Gebote standen, liefs ich einen geregelten Strom von Kohlensäure während der Dauer der Destillation durch den Apparat strömen und fand, dafs hier dieselben Schwankungen des Siedepunkts, nur etwas langsam, eintraten, als wenn ich die Substanz für sich destillirte.

So lange die fractionirten Destillationen auch fortgesetzt wurden, niemals konnte ein fester Punkt beim Sieden erhalten werden. Deshalb wurde dieser Weg verlassen und ein anderer eingeschlagen.

Die Substanz mittelst einer Mischung von Eis und Kochsalz auf eine Temperatur von -20° gebracht, erstarrt der Hauptmasse nach zu weissen, glänzenden Krystallblättern. Um diese zu reinigen, verfährt man auf folgende Weise. Man giefst die Mutterlauge sorgfältig davon ab, was, der Gröfse der Krystalle wegen, sehr leicht geschehen kann. Letztere läfst man wieder schmelzen, krystallisirt sie wieder, trennt sie abermals von der Mutterlauge und wiederholt diese Operation einige Male. Die erstarrte und vorher möglichst von der Mutterlauge befreite Masse bringt man alsdann auf einen geräumigen Trichter, in dessen Spitze sich ein kleines, durchbohrtes Filter befindet. Zuerst läuft der Haupttheil der Mutterlauge ab, deren Rest durch die Flüssigkeit der allmähig schmelzenden Krystalle verdrängt wird. Das zuletzt von den schmelzenden Krystallen abtropfende Product kann als vollkommen rein betrachtet werden.

Behandelt man die gewonnene Mutterlauge auf dieselbe Art weiter, so erhält man endlich ein Product, das bei -20° nicht mehr zur Krystallisation zu bringen ist.

Der Schmelzpunkt der Krystalle ist -9° , sie bilden im geschmolzenen Zustande, wenn sie durch längeres Verweilen über entwässertem Chlorcalcium vom Wasser vollkommen

befreit sind, ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, von zuckerigem, lang anhaltendem, hintennach brennendem Geschmack. An der Luft zersetzen sie sich etwas, indem die Flüssigkeit roth gefärbt wird von freiem Brom. Bei der Destillation, selbst in einem Strome von Kohlensäure, tritt dieselbe Zersetzung, wie bei der rohen Flüssigkeit ein, indem sich zuletzt eine geringe Menge des Bromkohlenstoffs bildet, den ich früher beschrieben habe. Der Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte unterworfen, zersetzt sich die Flüssigkeit nach und nach vollkommen in festen Chlorkohlenstoff.

Die mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegten Kupferspähnen in einem langen Verbrennungsrohre ausgeführte Analyse gab :

	I.	II.	III.
Angewandt	0,8954	2,1645	2,303
Wasser	0,039	0,0823	0,083
Kohlensäure	0,152	0,3865	0,414.

Die directe Bestimmung des Broms, welche durch Verbrennen der Substanz über entwässertem kohlensaurem Natron in einer sehr langen Verbrennungsrohre ausgeführt wurde, ergab :

Angewandt	0,1985
Bromsilber	0,1892
Brom	95,2140.

Diefs entspricht :

	Gefunden					
	I.	II.	III.	Mittel	Berechnet	Atome
Kohlenstoff	4,623	4,8799	4,9023	4,80	4,74	2 C
Wasserstoff	0,4802	0,4218	0,3994	0,43	0,40	1 H
Brom	94,8968	94,6983	94,6983	94,77	94,86	3 Br
				100,00	100,00.	

Man sieht, dafs die Analysen so genau, als man es nur erwarten kann, mit der Zusammensetzung des Bromoform

übereinstimmen. Da ein auf die gewöhnliche Weise dargestelltes Bromoform, das von Merck bezogen war, in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem untersuchten Körper übereinstimmte, so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß das bei der Darstellung des Broms im Großen mit übergehende ätherische Product zum großen Theil aus Formylsuperbromid besteht. Die Bildung desselben erklärt sich leicht aus der Einwirkung des freien Broms auf die in der Soolenmutterlauge in reichlicher Menge enthaltenen organischen kohlenstoffreichen Substanzen.

Es wird als eine ausgemachte Thatsache betrachtet, und man findet es in den Lehrbüchern der Chemie angegeben, daß das Bromoform, wie das Chloroform, durch Behandlung mit Kali in Bromkalium und Ameisensaures Kali übergeht.

Diese Angabe ist nicht richtig, es bildet sich keine Spur von Ameisensäure. Dagegen treten Zersetzungserscheinungen ganz anderer Art auf, die so ungewöhnlich sind, daß es mir nur mit großer Mühe gelungen ist, sie zu entziffern. Die Zersetzung ist ganz verschieden, wenn man das Bromoform auf reines Kalihydrat, oder wenn man es auf eine alkoholische Lösung dieses Körpers einwirken läßt.

Ich will zuerst von der Einwirkung des trockenen kautischen Kalis reden, die leicht verständlich ist. Bringt man diese beiden Substanzen mit einander in Berührung, so findet Anfangs keine merkliche Reaction statt, nach und nach aber erwärmt sich die Masse so stark, daß das Bromoform zu destilliren beginnt.

Neben den Dämpfen des Bromoform beobachtet man die Entwicklung eines gasförmigen Körpers. Um diesen näher zu untersuchen, wurde derselbe aus einem Entwicklungsapparate — am besten einer etwas geräumige Reagensröhre, mit einem damit verbundenen Systeme von kleinen, halb mit Wasser gefüllten Waschflaschen — entwickelt und über

Wasser in kleinen Flaschen aufgesammelt. Durch Schütteln mit Wasser von dem noch etwa diffundirten Bromoform befreit, zeigte das erhaltene Gas bei der Verbrennung die Flamme des Kohlenoxyds. Die nachstehende Analyse zeigt, daß wirklich nur Kohlenoxyd und außer diesem Gase kein anderes vorhanden war.

	Vol.	Druck *)	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas	73,4	0,3035	+ 0,5	22,24
Nach Zulassung von Sauerstoff . .	117,0	0,3481	+ 0,7	40,62
Nach Zulassung von Luft . .	318,3	0,5485	+ 0,5	174,27
Nach d. Explosion	303,0	0,5366	— 0,7	163,01
Nach d. Absorption durch Kali . .	278,0	0,5032	— 2,0	140,92.
	Gefunden		Elemente für Kohlenoxyd	
Angewandtes Gas	22,24		22,24	
Verbrannter Sauerstoff	11,26		11,12	
Gebildete Kohlensäure	22,09		22,24.	

Die Bromverbindung des Formyls erleidet daher durch starke Basen dieselbe Zersetzung, welche die entsprechende Sauerstoffverbindung durch starke Säuren erleidet. Ameisensäure zerfällt mit Schwefelsäure in Wasser und Kohlenoxydgas; das dieser entsprechende Bromoform zerfällt mit Kali in Bromwasserstoff, der mit dem Kali in Verbindung bleibt, und Bromkohlenstoff. Der Bromkohlenstoff zerfällt seinerseits im Entstehungsmoment in Kohlenoxyd und Bromkalium :

*) In diesen und den nachfolgenden Zahlen ist die Correction der Wasserdampf-Tension schon enthalten.

Wendet man statt der trockenen Aetzkalistücken eine alkoholische Lösung derselben an, so ändert sich die Zersetzung vollkommen. Ist die Lösung concentrirt, so entsteht eine stürmische Gasentwicklung, die sich so rasch unter Erhitzung der Flüssigkeit steigert, daß eine Art von Explosion entsteht. Verdünnt man zuvor die Flüssigkeit mit so viel Wasser, daß sich eine Schicht von wässriger Kalilösung eben auszuschcheiden beginnt, so erhält man eine ruhige, lang andauernde Gasentwicklung, die durch vorsichtiges Erwärmen regulirt werden kann. Das abgeschiedene Gas zeigt einen angenehmen ätherischen Geruch, wird vom Wasser in erheblicher Menge absorbirt und verbrennt mit stark leuchtender und rufsender Flamme.

Zur Untersuchung derselben wurde eine besondere Menge der rohen Substanz in einem passenden Apparate unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln zersetzt.

Bei einer eudiometrischen Analyse des Gases zeigte sich zunächst, daß der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff und die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure weder zu einander, noch zu dem angewandten Gasvolumen in einem einfachen Verhältniß standen. Es liefs sich daraus schliessen, daß das Gas kein einfaches, sondern ein Gemenge sein mußte. Da die leuchtende und rufsende Flamme des Gasgemenges auf Kohlenwasserstoffe von der Form C_nH_n hindeutete, so wurde zunächst eine Trennung mit rauchender Schwefelsäure versucht, die folgende Resultate gab :

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gasvolumen	106,3	0,6909	+ 16,9	69,17
Nach Absorption mit Schwefelsäure und Kali	81,7	0,6860	+ 17,5	52,68.
	Gefunden		Berechnet	
Durch Schwefelsäure nicht absorbirbares Gas	1,05	Vol.		1,00
Durch Schwefelsäure absor- birbares Gas	3,13	„		3,00.

Man sieht daher, daß das Gemenge zu einem Viertel aus einem durch Schwefelsäure absorbirbaren und zu drei Vierteln aus einem durch diese Säure nicht absorbirbaren Gase besteht.

Das letztere gab bei der Analyse folgende Resultate :

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 ^m Druck
Anfängliches Volumen	166,6	0,2048	+ 14,1	32,45
Nach Zulassung von Sauerstoff	488,1	0,4742	+ 14,5	201,78
Nach der Explosion .	427,2	0,4552	+ 14,2	184,85
Nach Absorption der Kohlensäure	379,9	0,4207	+ 14,7	151,66.
	Gefunden		Elemente für Kohlenoxyd	
Angewandtes Gasvolumen . .	32,45		32,70	
Contraction bei der Verbrennung	16,93		16,35	
Gebildete Kohlensäure . . .	33,19		32,70	
Verbrannter Sauerstoff . . .	15,52		16,35.	

Die gefundenen Zahlen beweisen, daß das nicht durch Schwefelsäure absorbirbare Gas aus reinem Kohlenoxyd bestand.

Um das durch Schwefelsäure absorbirbare Gas zu bestimmen, wurde das Verhalten desselben gegen Brom benutzt. Es zeigte sich nämlich, daß das letztere mit diesem Antheile des Gases eine flüssige Verbindung bildet und ein mit rein blauer Flamme brennendes Gas zurückläßt. Um auf diese Reaction einen sicheren Schluß bauen zu können, mußte zunächst darüber Gewißheit erlangt werden, ob sich die Verbindung des Broms auf das gesammte, durch Schwefelsäure absorbirbare Gas erstreckte, oder ob mit andern Worten neben dem Kohlenoxyd noch ein anderes, durch Brom nicht absorbirbares Gas vorhanden war. Die Entscheidung dieser Frage geschah auf folgende Weise.

Eine kleine, mit Brom angefüllte Kugel wurde in eine,

an einem Ende ausgezogene Glasröhre eingebracht, darauf das andere Ende auch ausgezogen und der Inhalt des so hergestellten Rohres durch Calibrirung mit demselben Eudiometer bestimmt, in dem nachher die Messung des nach der Bromabsorption übrig bleibenden Gasvolumens vorgenommen wurde. Diese Röhre wurde mit dem obigen Gasentwicklungsapparate in Verbindung gebracht, aus dem man hinlänglich Gas entwickelte, um alle atmosphärische Luft auszutreiben und durch Gas zu ersetzen. Als dieser Zweck erreicht war, wurde die Röhre zuerst auf der dem einströmenden Gase entgegengesetzten und dann auf der andern Seite verschlossen, und der Druck, sowie die Temperatur des Gases dabei genau beobachtet. Das Verschließen geschah mittelst enger Caoutchouc-röhren, in denen kleine Glasstäbchen lagen, um welche die von Außen umgelegten Ligaturen zusammengeschnürt wurden. Der Sicherheit wegen wurde dieser Caoutchoucverschluss noch mit einer Schicht geschmolzenen Wachses überzogen. Hierauf wurde das mit Brom gefüllte Kugeln durch etwas darüber geschütteten heißen Sand gesprengt und der Apparat unter beständigem Drehen längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach vollendeter Zersetzung öffnete man die Röhre unter Wasser, schüttelte das zurückgebliebene Gas zur Entfernung des Bromdampfs etwas damit und liefs es, zur Messung, in das seinem Inhalte nach der Röhre entsprechende Eudiometer aufsteigen. Bei der Messung selbst wurde natürlich wieder Druck und Temperatur sorgfältig beobachtet. Der Versuch mit einem, aus ziemlich concentrirter Kalilösung dargestellten Gase gab :

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas . .	232,8	0,7411	+ 17,7	162,0
Nach der Absorption durch Brom . . .	158,2	0,7484	+ 7,0	115,5.

	Gefunden	Berechnet
Durch Brom absorbirbares Gas	46,5 2 Vol.	46,3
Durch Brom nicht absorbirbares Gas	115,5 5 Vol.	115,7.

Das nicht durch Brom absorbirbare Gas ergab bei der Analyse :

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas . .	205,2	0,3141	+ 1,3	64,15
Nach Zulassung von Luft	516,5	0,6257	+ 1,7	321,49
Nach der Explosion .	486,0	0,5925	+ 0,4	287,55
Nach Absorption der Kohlensäure . . .	428,0	0,5239	— 2,0	215,88.

	Gefunden	Elemente für Kohlenoxyd
Angewandtes Volumen . .	64,15	63,90
Contraction bei d. Verbrennung	33,94	31,95
Gebildete Kohlensäure . .	61,67	63,90.

Da die Versuche wegen des vorhandenen freien Broms zum Theil nur über Wasser ausgeführt wurden, so muß die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den für Kohlenoxyd berechneten vollkommen genügend erscheinen. Man darf es daher als erwiesen betrachten, daß Brom dieselben Gemengtheile des Gases condensirt, welche von der Schwefelsäure absorbirt werden, und daß diese Gemengtheile in dem bei der Einwirkung des Broms entstehenden flüssigen Producte enthalten sein müssen. Die Untersuchung dieser war daher zunächst geboten.

Um ein hinlängliches Material für diese Untersuchung zu erhalten, wurden große Mengen des Gases dargestellt, in großen Flaschen über Wasser aufgefangen und mit Brom geschüttet. Diejenigen Antheile der condensirten Flüssigkeit, welche noch von freiem Brom roth gefärbt waren, wurden durch Schütteln mit neuen Quantitäten des Gases davon befreit. So viel als möglich wurde jedoch ein solcher Ueberschuß von Brom vermieden. Dadurch, daß man die gewonnene Substanz einige Wochen

lang über geschmolzenem und in Stangen gegossenem Chlorcalcium stehen liefs, wurde sie von Wasser befreit und dann fractionirt destillirt. Die Flüssigkeit begann bei 131° zu sieden und der Kochpunkt stieg langsam nur bis 136° ; über diesen Punkt hinaus erwärmt, wird der geringe noch vorhandene Rückstand braun und der Kochpunkt steigt schnell. Nach mehrmaligen Destillationen ist der Siedepunkt constant $132,5^{\circ}$. Der bei einer andern Temperatur als $132,5^{\circ}$ siedende Antheil war so gering, dafs er füglich als ein unwesentliches Zersetzungsproduct der ursprünglich gebildeten Flüssigkeit angesehen werden konnte. Die so gereinigte Substanz erstarrt bei $+ 1,5^{\circ}$. Der Kochpunkt und Erstarrungspunkt, sowie der Geruch und Geschmack, liefsen kaum einen Zweifel, dafs das erhaltene Product Bromelayl war.

Die Analyse gab in der That :

	I.	II.
Angewandt	0,453	0,573
Wasser	0,075	0,114
Kohlensäure	0,206	0,266.

Dies entspricht :

	Gefunden		Mittel	Berechnet	Atome
	I.	II.			
Kohlenstoff	12,401	12,636	12,518	12,76	4 C
Wasserstoff	1,839	2,210	2,025	2,13	4 H
Brom	85,760	85,140	85,457	85,11	2 Br.

Da sich bei dieser Bildung des Bromelayls keine Abscheidung von Bromwasserstoff zeigte und die Bildung desselben daher nicht auf einer Wasserstoffsubstitution, sondern nur auf einer directen Verbindung beruhen konnte, so darf es als erwiesen angesehen werden, dafs die untersuchten Gasmenngen nur aus Kohlenoxyd und ölbildendem Gase in wechselnden Verhältnissen bestanden.

Nachdem auf diese Weise die substanzielle Natur des Gases unzweifelhaft festgestellt war, bot die Bestimmung

seiner Zusammensetzung auf eudiometrischem Wege keine Schwierigkeiten mehr dar.

Nennt man :

x das im Gemenge vorhandene Kohlenoxyd;

y das darin vorkommende ölbildende Gas;

A die zur Analyse angewandte Gasmenge;

B die bei der Verbrennung beobachtete Contraction; und endlich

C die dabei gebildete Kohlensäure;

so ergeben sich folgende Bedingungsleichungen :

$$A = x + y$$

$$B = \frac{1}{2} x + 2 y$$

$$C = x + 2 y.$$

Da man für die zwei Unbekannten drei Gleichungen hat, so läßt sich eine desselben als Controlle für die Richtigkeit der Versuche und der darauf gestützten Schlüsse benutzen. Man erhält nämlich aus

$$1) \text{ und } 2) \quad \frac{2}{3} (2 A - B) = x \text{ und aus}$$

$$1) \text{ „ } 3) \quad 2 A - C = x.$$

Die nachstehenden, mit den Gasen des Versuchs S. 216 ausgeführten Analysen gaben :

I. Analyse.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 ^m Druck
Anfängliches Volumen	141,4	0,1763	+ 16,9	23,48
Nach Zulassung von Sauerstoff	356,8	0,3857	+ 16,9	129,60
Nach der Explosion .	325,4	0,3563	+ 16,8	109,23
Nach Absorption der Kohlensäure . . .	268,7	0,3159	+ 17,2	79,86.

$$A = 23,48$$

$$B = 20,37$$

$$C = 29,37.$$

Zusammensetzung in 100 Theilen :

	Aus 1 u. 2 Berechnet	Aus 1 u. 3 Berechnet	Mittel	Vol.	Berechnet
Kohlenoxyd	74,91	75,51	75,21	3	75,00
Elayl	25,09	24,49	24,79	1	25,00
	100,00	100,00	100,00		100,00.

II. Analyse.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 ^m Druck
Anfängliches Volumen	158,7	0,1917	+ 13,8	28,96
Nach Zulassung von Sauerstoff	356,6	0,3810	+ 14,1	129,2
Nach der Explosion .	317,3	0,3438	+ 13,7	103,88
Nach Absorption der Kohlensäure	246,0	0,2889	+ 13,5	67,72.

$$A = 28,96$$

$$B = 25,32$$

$$C = 36,16.$$

Zusammensetzung in 100 Theilen :

	Aus 1 u. 2 Berechnet	Aus 1 u. 3 Berechnet	Mittel	Vol.	Berechnet
Kohlenoxyd	75,03	75,14	75,08	3	75,0
Elayl	24,97	24,86	24,91	1	25,0
	100,00	100,00	100,00		100,0.

Man sieht, daß diese Versuche auf dieselbe Zusammensetzung führen, welche bei der Analyse des Gases mit Schwefelsäure gefunden wurde.

Faßt man die Resultate der bisherigen Versuche zusammen, so ergibt sich zunächst die unerwartete Thatsache, daß das Formylsuperbromid, welches durch festes Kalihydrat für sich in Kohlenoxyd, Wasser und Bromkalium zerfällt, bei Gegenwart von Alkohol noch eine zweite, von dieser ursprünglichen ganz verschiedene Zersetzung im Alkohol veranlaßt, welche, da sie ganz unabhängig von der ersten

erfolgt, zu der Klasse der katalytischen Erscheinungen gezählt werden muß. Diese Zersetzung, welche neben der des Formylsuperbromids den Alkohol ergreift, besteht darin, daß der letztere in Wasser und Elayl zerfällt.

Was aber bei diesem Vorgange besonders merkwürdig erscheinen muß, ist der Umstand, daß diese durch keine bestimmte atomistische Wechselwirkung nachweisbaren, gleichzeitig auftretenden Zersetzungen des Alkohols und Formylsuperbromids in einfachen Atomverhältnissen neben einander vor sich gehen, so daß z. B. der zuletzt angeführten Analyse zufolge auf je drei Atome Formylsuperbromid ein Atom Alkohol zersetzt wird, oder der früheren Analyse zufolge, bei Anwendung einer anders concentrirten Kalilösung in Alkohol, fünf Atome Formylsuperbromid auf zwei Atome Alkohol.

Man begegnet daher hier einem jener merkwürdigen Fälle, welche unter das von Bunsen aufgestellte Gesetz der Verwandtschaftcoefficienten gehört.

Ich kehre nun zur Betrachtung der ursprünglichen Flüssigkeit zurück. Wir haben eben gesehen, daß dieselbe aus einem schon bei sehr niedriger Temperatur krystallisirenden Theile, dem Formylsuperbromid, und einem nicht krystallisirbaren besteht. Ich habe, um aus dieser Flüssigkeit irgend ein Product von constantem Kochpunkt zu erhalten, mehrere Pfunde desselben der fractionirten Destillation unterworfen, ohne daß es mir möglich geworden ist, ein constant siedendes Product zu erhalten. Eben so wenig ist mir dieß durch vorgängiges Behandeln des flüssigen Theils mit verschiedenen Reagentien gelungen. Da ohnehin das ursprüngliche Product, je nach der Untersuchung der bei der fractionirten Destillation gewonnenen verschiedenen Bestandtheile, auf 5 bis 7 pC. Kohlenstoff kaum mehr als 0,5 pC. Wasserstoff und 92,5 bis

94,8 pC. Brom enthält, so habe ich auf eine directe Trennung verzichten müssen.

Glücklicher Weise giebt die Zersetzung, welche die rohe Flüssigkeit durch eine alkoholische Kalilösung erleidet, ein Mittel an die Hand, die Frage wenigstens auf indirectem Wege zu lösen. Zu diesem Zweck war es zunächst nöthig, ausser den untersuchten gasförmigen auch noch die in der alkoholischen Kalilösung etwa noch gebildeten Producte zu kennen. Auf die Untersuchung der alkoholischen Kalilösung wurde daher eine besondere Sorgfalt verwendet.

Man liefs das rohe Product vorsichtig in das in absolutem Alkohol gelöste Kali eintropfen. Jeder Tropfen bewirkte ein starkes Aufbrausen. Eine grofse Menge von Salz schied sich aus. Das Ausgeschiedene wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Es enthielt nur Bromkalium und keine Spur von kohlensaurem Kali. Die abgelaufene Flüssigkeit mufste die durch Kali nicht mehr zu zersetzenden flüssigen Producte, und, wenn ameisensaures Kali gebildet war, auch dies enthalten. Ein Theil der Lösung wurde mit Wasser versetzt. Es wurde Nichts aus dem Alkohol gefällt. Ein anderer Theil wurde ebenfalls mit Wasser versetzt und mittelst Einleiten von Kohlensäure neutralisirt. Die im Wasserbade eingedampfte Salzmasse wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, das rückständige kohlen saure Kali durch Filtration getrennt und der Alkohol durch Verdampfen im Wasserbade verjagt. Es zeigte sich keine bemerkliche Spur eines Rückstandes. Wurde der Alkohol abdestillirt, so liefs sich weder im Destillate noch im Rückstande irgend eine erhebliche Menge organischer Substanz nachweisen.

Aus diesen Versuchen läfst sich entnehmen, dafs die in der rohen Flüssigkeit enthaltenen Verbindungen darin mit einander übereinstimmen, dafs sie sämmtlich durch Kali in Kohlenoxyd und Bromwasserstoff zerfallen. Es kann daher,

aufser dem mit Sicherheit nachgewiesenen C_2HBr_3 , nur noch der Bromkohlenstoff C_2Br_2 , oder diese Verbindung plus den Elementen der Bromwasserstoffsäure in der rohen Flüssigkeit enthalten sein.

Die Zusammensetzung der drei zuerst in Betracht kommenden Substanzen ist aber :

	C_2Br_2	C_2HBr_3	C_2HBr_3
Kohlenstoff	6,98	6,93	4,74
Wasserstoff	—	0,58	0,40
Brom	93,02	92,49	94,86.

Eine mit einem Producte, das nicht mehr bei -20° krystallisirte, angestellte Analyse ergab aber folgende Verhältnisse :

Angewandt	0,772
Wasser	0,031
Kohlensäure	0,153.

Diefs entspricht :

Wasserstoff	0,44
Kohlenstoff	5,44
Brom	94,12.

Die gefundenen Zahlen stehen also in der Mitte zwischen denen, welche die Zusammensetzung des Bromoforms und des Bromkohlenstoffs ausdrücken, und da der Wasserstoffgehalt den des Bromoforms nicht überschreitet, dagegen der grössere Gehalt an Kohlenstoff auf die Anwesenheit einer kohlenstoffreicheren Verbindung hinweist, so dürfte es nicht unwahrscheinlich sein, dass die aufser dem Bromoform in der rohen Flüssigkeit enthaltene Substanz der Einfach-Bromkohlenstoff C_2Br_2 ist.