

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Ueber einige Chlorbromsubstitutionsproducte der
Methanreihe**

Tatarowicz, Zdzislaw von

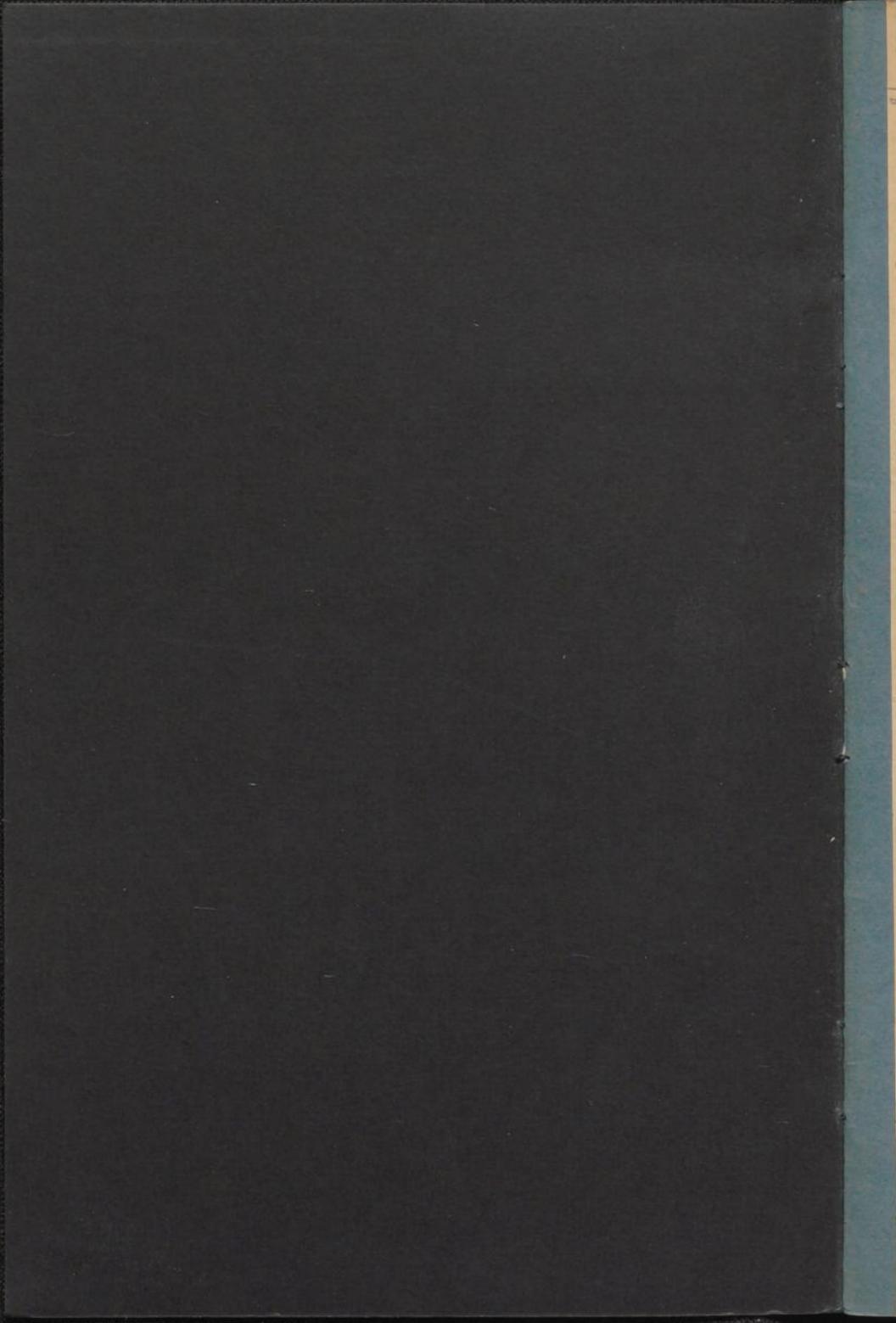
Tübingen, 1879

[urn:nbn:de:bsz:31-273010](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273010)

III, 1

v. Tatarowicz, Łódź
(1879)

(T. H. 2075)



Ueber einige
**Chlorbromsubstitutionsproducte
der Methanreihe.**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Diploms

für
Techniker
an der
grossherzoglich polytechnischen Schule

zu
Carlsruhe

vorgelegt von
Zdzislaw von Tatarowicz
aus Stryja.

1947. S. 143

Tübingen, 1879.

Druck von Heinrich Laupp.

III 1

Bibl. Techn. Hochschule
Archiv der Hochschulschriften

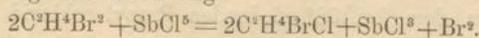


Ueber die Einwirkung des Antimonpentachlorids - auf Propylenbromid und auf Butylenbromid.

Vor kurzer Zeit hat Lössner ¹⁾ eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er die Resultate seiner Untersuchungen über die Einwirkung des Antimonpentachlorids auf verschiedene organische Verbindungen niederlegte.

Unter den zahlreichen Reactionen, die Lössner in dieser Abhandlung anführt, will ich eine näher besprechen, da sie den Ausgangspunkt für die von mir angestellten Versuche bildet.

Lössner liess auf Aethylenbromid Antimonpentachlorid einwirken, und zwar im Verhältniss von zwei Molekülen Aethylenbromid auf ein Molekül Antimonpentachlorid. Die Reaction verlief nach folgender Gleichung:



Auf die Weise hatte Lössner Aethylenchlorobromid dargestellt.

Ich wiederholte diesen Versuch und liess in eine Retorte, in welcher sich Aethylenbromid befand, mit einem Scheidetrichter langsam Antimonpentachlorid zutropfen und zwar auf 2 Moleküle $C^2H^4Br^2$ ein Molekül $SbCl^5$. Die mit einem aufsteigenden Kühler versehene Retorte wurde der Lössnerschen Vorschrift gemäss, während der ganzen Dauer der Reaction, auf dem Wasserbade erwärmt.

Beim Zutropfen des Antimonpentachlorids schied sich sofort Brom aus; als alles Antimonpentachlorid eingeführt war, wurde die Retorte noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann das Product vom Antimontrichlorid und Brom befreit, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Der Siedepunkt stieg sofort bis 105° ,

1) Journal für prakt. Chem. 13, 421.

In Procenten ausgedrückt sind auf C^3H^5ClBr berechnet:

Gefunden	Berechnet
51,32 %	Br 50,72 %
22,76 „	Cl 22,53 „

II. 0,218 gr. Substanz ergaben: 0,181 gr. Kohlensäure und 0,0805 gr. Wasser, oder 0,0499 gr. Kohlenstoff und 0,0089 gr. Wasserstoff.

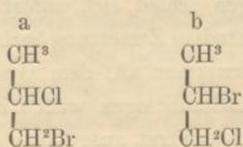
In Procenten ausgedrückt:

Gefunden	Berechnet
22,86 %	C 22,85 %
3,81 „	H 3,8 „

Dieser bei 117—118° siedende Körper ist also das Propylenchlorobromid.

Zunächst stellt sich die Aufgabe, die Constitution dieses Körpers zu ermitteln.

Es sind fünf Chlorobromide des Propylens möglich und in der That sind schon alle, von Reboul und Friedel und Silva dargestellt worden¹⁾. Da aber durch Ersatz eines Bromatoms durch ein Chloratom im Propylenbromid nur zwei isomere entstehen können, nämlich

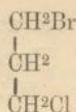


so bleiben von den fünf möglichen Constitutionen für das von mir dargestellte Propylenchlorobromid drei ausgeschlossen, so dass nur die beiden oben erwähnten Formeln in Betracht zu ziehen sind.

Das Chlorobromid **a** erhielten Friedel und Silva durch Erwärmen von Propylenbromid mit Quecksilberchlorid, und gaben seinen Siedepunkt bei 119—120° an. Dieser Körper wird durch alkoholisches Kali in Monochlorpropylen und Bromwasserstoffsäure gespalten.

Das Chlorobromid **b** erhielt Reboul als Nebenproduct bei der Darstellung des normalen Propylenchlorobromides

1) Staedel, Jahresb. f. reine Chemie 1874, 142.



aus Chlorallyl und Bromwasserstoffsäure. Es gelang ihm zwar nicht, diesen Körper rein auszuscheiden und seinen Siedepunkt zu bestimmen. Er konnte aber die Thatsache feststellen, dass dieser durch alkoholische Kalilauge in Monobrompropylen verwandelt wird.

Ausser diesen drei Chlorobromiden hat Reboul noch zwei andere dargestellt, nämlich das sogenannte Methylchlorbromacetol $\text{CH}^3\text{-CBrCl-CH}^3$, welches bei $93^\circ\text{--}95^\circ$ siedet, durch Addition von concentrirter Bromwasserstoffsäure an das gechlorte Propylen $\text{CH}^2\text{=CCl-CH}^3$, und das Chlorobromid $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CHClBr}$, das bei $110\text{--}112^\circ$ siedet und sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das gechlorte Propylen neben seinem Isomeren bildet ¹⁾.

Ich liess, um die Constitution des von mir erhaltenen Propylenchlorobromids zu ermitteln, auf eine abgewogene Menge Propylenchlorobromid, in zugeschmolzenen Röhren, alkoholische titrirte Kalilauge einwirken, und zwar genau im Verhältniss von einem Molekül Chlorobromid auf ein Molekül Kalilauge.

Das Kaliumhalogen schied sich sofort schon in der Kälte aus: um jedoch vollständige Zersetzung herbeizuführen, habe ich die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Das ausgeschiedene Kaliumhalogen wurde in Wasser gelöst und das Halogen durch Silbernitrat ausgefällt.

0,3995 gr. Substanz (Propylenchlorobromid) ergaben:

0,469 gr. Silberhalogen, woraus
0,363 gr. Chlorsilber erhalten wurden.

0,105 Differenz.

Woraus sich berechnet: 0,447 gr. Bromsilber und 0,188 gr. Brom.

Menge des ausgeschiedenen Broms:

Gefunden	Berechnet
0,188	0,203.

Dieser Körper ist also durch alkoholisches Kali fast quantitativ in Monochlorpropylen verwandelt worden, somit ist seine

1) Siehe hiezu die Anm. 4 in Jahresber. f. r. Chemie 1874, 142.

Identität mit dem von Friedel und Silva dargestellten Propylenchlorobromid festgestellt. Es ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, von süßlich angenehmem Geruch. Ihr spezifisches Gewicht bei 16° ist 1,5534. Sie siedet unter 735 Mm. Druck bei 117°.

Einwirkung des Antimonpentachlorids auf das Isobutylbromid.

Das Isobutylbromid wurde ebenso behandelt, wie das Aethylbromid und das Propylbromid, allein als alles Antimonpentachlorid eingeführt war, fing die von ausgeschiedenem Brom dunkel gefärbte Flüssigkeit an sich zu entfärben, und binnen 10–15 Minuten wurde sie fast farblos. Das ausgeschiedene Brom hat also offenbar substituierend eingewirkt.

Das ausgewaschene und getrocknete Product wurde abdestillirt; der Siedepunkt stieg bald auf 145° und das meiste ging zwischen 160° und 190° über, so dass sich fast kein Chlorobromid gebildet hat, wohl aber höher siedende Producte mit drei und mehr Halogenatomen im Molekül, die jedoch durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden konnten.

Um die Substitution des Broms zu vermeiden, habe ich statt zu erwärmen während der ganzen Operation die Retorte mit eiskaltem Wasser gekühlt und einen ziemlich starken Kohlen säurestrom in das am Boden der Retorte befindliche Bromid geleitet, um das ausgeschiedene Brom fortzureissen. Das Product wurde so rasch wie möglich, zuerst mit reinem Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge, ausgewaschen, getrocknet und abdestillirt.

Die Masse fing bei 106° an zu siedern, und der Siedepunkt stieg allmählig bis auf 210°. — Die lange fortgesetzte fractionirte Destillation isolirte zwei Körper, der erste ging bei 106–108°, der zweite bei 125–127° über. Aus den höher siedenden Antheilen gelang es mir nicht, einen reinen Körper auszuschneiden; das meiste ging zwischen 175° und 180° über. Die Analyse des bei 106–108° siedenden Körpers gab folgende Zahlen:

I. 0,181 gr. Substanz ergaben:

0,4 gr. Chlorsilber, woraus sich berechnet
0,0993 gr. Chlor.

In Procenten ausgedrückt wird auf $C^4H^3Cl^2$ berechnet

Gefunden		Berechnet
54,86 %	Cl	55,27 %

II. 0,194 gr. Substanz ergaben: 0,2635 gr. Kohlensäure und
0,114 gr. Wasser- oder 0,0717 gr. Kohlenstoff und 0,0126 gr.
Wasserstoff.

In Procenten:

Gefunden		Berechnet
36,96 %	C	37,79 %
6,49 „	H	6,3 „

Dieser Körper ist also ein Isobutylenchlorid. Es ist eine farblose, etwas theerartig riechende Flüssigkeit, welche unter 735 mm Druck bei 107—108° siedet und bei 19° ein spezifisches Gewicht von 0,1123 besitzt. Die Analyse des bei 126° siedenden Körpers gab folgende Zahlen:

I. 0,3935 gr. Substanz ergaben:

0,769 gr. Chlorbromsilber, woraus
0,6685 gr. Chlorsilber erhalten wurde.

0,1005 Differenz.

Hieraus berechnet sich: 0,4245 gr. Bromsilber und 0,3445 gr. Chlorsilber oder 0,1806 gr. Brom und 0,0852 gr. Chlor.

In Procenten ausgedrückt und auf C^4H^3ClBr berechnet:

Gefunden		Berechnet
45,89 %	Br	46,64 %
21,39 „	Cl	20,70 „

II. 0,221 gr. Substanz ergaben: 0,23 gr. Kohlensäure und
0,103 gr. Wasser- oder 0,0627 gr. Kohlenstoff und 0,011 gr.
Wasserstoff.

In Procenten ausgedrückt:

Gefunden		Berechnet
28,37 %	C	27,99 %
5,21 „	H	4,66 „

Dieser Körper ist also ein Isobutylenchlorobromid. Es ist

eine farblose Flüssigkeit, von specifischem Gewichte 1,414 bei 19° und siedet unter 735 mm Druck bei 126°.

Diese beiden Körper sind noch nicht dargestellt worden. Die Analyse der bei 175—180° übergehenden Fraction gab folgende Zahlen:

0,176 gr. Substanz ergaben 0,374 gr. Chlorbromsilber und 0,3205 gr. Chlorsilber.

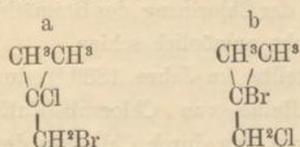
In Procenten ausgedrückt:

53,97 % Br 20,9 % Cl

woraus sich keine Formel berechnen lässt.

Es stellt sich nun die Aufgabe, die Constitution der beiden nieder siedenden Körper zu ermitteln.

Da das Chlorbromid aus dem Isobutylenbromid durch Substitution eines Bromatoms durch ein Chloratom entstanden ist, können ihm bloß zwei Constitutionsformeln zukommen, nämlich



Um die Constitution festzustellen, habe ich auf eine gewogene Menge Isobutylenchlorbromid alkoholische Kalilauge einwirken lassen, und zwar im Verhältniss von einem Molekül auf ein Molekül.

Das ausgeschiedene Halogenkalium wurde in Wasser gelöst, mit salpetersaurem Silber gefällt und das Chlorsilber gewogen. 0,4175 gr. Substanz ergaben 0,339 Chlorsilber oder

Menge des ausgeschiedenen Chlors

Gefunden	Berechnet
0,0839	0,0863.

Die qualitative Prüfung des ausgeschiedenen Chlorkaliums bewies eine vollständige Abwesenheit von Brom. Da also durch alkoholisches Kali bloß Chlor ausgeschieden wird, muss diesem Isobutylenchlorbromid die erste von den oben erwähnten Formeln zukommen. Das Isobutylenchlorid und das gebromte Isobutylen wurden nicht näher studirt.

Ueber die Einwirkung des Chlorgases auf das Bromäthyl.

Im Jahre 1878 veröffentlichte H. Lescoeur ¹⁾ eine Abhandlung über die Einwirkung von Chlor auf Bromäthyl, in welcher er die Bildung zweier isomerer Chlorbromäthane durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom im Bromäthyl behauptete, so dass neben dem bei 85° siedenden Aethylidenchlorobromid, in welchem beide Halogenatome an demselben Kohlenstoffatom gebunden sind, auch das bei 106–108° siedende Aethylenchlorobromid mit symmetrischer Lagerung der Halogenatome entstehen sollte.

Diese Angabe bedurfte jedoch einer Bestätigung, da aus den bis jetzt bekamten Thatsachen die Bildung des Aethylenchlorobromides bei der Chlorirung des Bromäthyls unwahrscheinlich, wenn auch nicht unmöglich schien.

Regnault stellte im Jahre 1839 ²⁾ durch Chloriren des Chloräthyls eine Reihe von Chlorsubstitutionsproducten des Aethanes dar, die mit den durch Chloriren des Aethylenchlorids erhaltenen Körpern isomer sind.

Dieser Regnault'sche Versuch wurde von Geuther ³⁾ und Städel ⁴⁾ wiederholt, wobei sich nach den übereinstimmenden Angaben dieser beiden Forscher herausstellte, dass bei der Chlorirung des Chloräthyls nicht nur die von Regnault beschriebenen, sondern auch denen isomere, vom Aethylenchlorid sich ableitende Körper entstehen.

Die Angaben Städels stimmen aber in einem wichtigen Punkte mit den Angaben Geuthers nicht überein. Geuther fand nämlich unter den Producten der Chlorirung des Chloräthyls auch das Aethylenchlorid. Städel dagegen konnte diesen Körper trotz zahllosen Fractionirungen seines grossen circa 5000 gr.

1) Bull. soc. chim. 29, 483.

2) Regnault, Ann. chim et phys. 71, 353.

3) Geuther, Zeitschrift der Chem. 147, 148.

4) W. Städel, Ann. Chem. 195, 180.

betragenden Untersuchungsmaterials nicht auffinden, und schloss daraus, dass das Chlor aus Chloräthyl kein Aethylenchlorid bilden kann.

• Städel bewies zugleich, dass bei der Chlorirung des Aethylidenchlorids auch die vom Aethylenchlorid sich ableitenden Körper entstehen und gab somit für die Bildung isomerer Körper bei der Chlorirung des Chloräthyls eine genügende Erklärung.

Einige Jahre nachher unternahm es Denzel ¹⁾ die Einwirkung von Brom auf Chloräthyl und auf Aethylidenchlorid zu studiren, um auf dem Wege auf die streitige Frage ein neues Licht zu werfen, und die Siedepunktverhältnisse der Chlorbromverbindungen des Aethanes festzustellen.

Denzel fand unter den Producten der Bromirung des Chloräthyls kein Aethylenchlorobromid, wohl aber die höher gebromten Producte der Aethylenreihe. Diese Thatsachen — die mit den Angaben Städel's übereinstimmen — liessen die Behauptung Lescoeur's als unwahrscheinlich erscheinen, da man wohl aus der Analogie zwischen Chlor und Brom auf gleiches Verhalten dieser beiden Elemente dem einfach halogenirten Aethan gegenüber schliessen musste.

Ich fasste den Entschluss, den Versuch Lescoeur's zu wiederholen, um seine Angaben bestätigen oder berichtigen zu können.

Zu dem Zwecke leitete ich in Bromäthyl, welches sich in einer Retorte befand, einen langsamen Strom vollkommen trocknen Chlorgases.

Die mit einem aufsteigenden Kühler versehene Retorte war immer während des Einleitens des Chlorgases mit Eiswasser gekühlt, um das Erwärmen zu vermeiden, das bedeutende Verluste hätte verursachen können.

Am oberen Ende des Kühlers wurde ein Uförmiges Rohr, das sich in einer Kältemischung befand, und hinter dem Uförmigen Rohr noch ein Kölbchen mit Wasser angesetzt, wodurch

1) Denzel, Ann. Chem. 195, 189.

die ausströmenden Gase — Chlor und Salzsäure gewaschen — und das mitgerissene Bromäthyl zurückgehalten wurde.

Trotz der Kühlung der Retorte wurde immer so viel Bromäthyl mitgerissen, dass es vom Kühler in den Retortenhals tropfenweise herunterlief und das Uförmige Rohr alle zwei Stunden entleert werden musste.

Auf diese Weise habe ich 1000 gr. Bromäthyl verarbeitet, wobei die Menge des eingeführten Chlorgases im Verhältniss von 3 Molekülen Chlor auf 2 Moleküle Bromäthyl berechnet war.

Das Chlor wurde lebhaft absorbirt und erst nach circa einer Stunde konnte man eine grüne Färbung des Gefässinhaltes bemerken. Brom wurde nicht ausgeschieden und die Flüssigkeit behielt eine hellgelbe Färbung.

Das Product wurde mit verdünnter Natronlauge und Wasser ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Masse fieng etwas über 40° zu sieden an und der Siedepunkt stieg bei der ersten Destillation zuerst langsam dann immer rascher und rascher bis auf 160° .

Die fractionirte Destillation von fünf zu fünf Grad wurde so lange fortgesetzt, bis sich die einzelnen Fractionen nicht mehr veränderten. Ungefähr die Hälfte der ganzen Masse gieng als unverändertes Bromäthyl zwischen $38-40^{\circ}$ über. Die Fractionen zwischen $40-80^{\circ}$ waren alle sehr klein, erst zwischen $80-85^{\circ}$ sammelte sich eine grosse Flüssigkeitsmenge und zwischen $100-105^{\circ}$ folgte wieder eine grössere Fraction.

Unter dem Siedepunkte des Bromäthyls gieng gar nichts über, und da auch beim Einleiten von Chlor keine Bromausscheidung stattfand, darf man wohl den Schluss ziehen, dass das Chlor nicht das Brom aus dem Bromäthyl wegzutreiben vermag, denn in dem Falle würden sich Chloräthyl und Aethylidenchlorid gebildet haben müssen, was nicht geschah.

Die beiden Fractionen bei $80-85^{\circ}$ und bei $100-105^{\circ}$ wurden für sich der fractionirten Destillation unterworfen, um daraus ganz reine, constant siedende Körper zu gewinnen.

Aus der ersten Fraction bekam ich einen bei $83-84^{\circ}$ siedenden Körper, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

I. 0,358 gr. Substanz ergaben 0,828 gr. Chlorbromsilber, welche mit Zink reducirt, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt 0,7154 gr. Chlorsilber gab.

Hieraus ergibt sich eine Differenz von 0,1126

$$44,5 : 188 = 0,1126 : x$$

$$x = 0,4757 \text{ Bromsilber.}$$

0,828

0,4757

0,3523 Chlorsilber.

Hieraus berechnet sich 0,2024 Brom und 0,0324 Chlor.

In Procenten ausgedrückt und auf die Formel C^2H^4ClBr berechnet erhält man:

Gefunden	Berechnet
56,53% Br	55,74%
24,60 „ Cl	24,73 „

II. 0,322 gr. Substanz ergaben:

0,743 gr. Chlorbromsilber, woraus

0,6415 gr. Chlorsilber erhalten wurden.

0,1015 Differenz.

Hieraus berechnet sich 0,428 gr. Bromsilber und 0,315 gr. Chlorsilber oder 0,182 gr. Brom und 0,0779 gr. Chlor.

In Procenten ausgedrückt:

Gefunden	Berechnet
56,36% Br	55,74%
24,19 „ Cl	24,73 „

Die Analyse stimmt auf die empirische Formel C^2H^4ClBr . Dieser Körper ist also das Aethylidenchlorobromid.

Aus der zweiten Fraction bekam ich einen bei 105° siedensiedenden Körper, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

I. 0,245 gr. Substanz ergaben:

0,567 gr. Chlorbromsilber, woraus

0,49 gr. Chlorsilber erhalten wurden.

0,077 Differenz.

Hieraus berechnet sich 0,325 gr. Bromsilber, 0,242 gr. Chlorsilber oder 0,138 gr. Brom und 0,0598 gr. Chlor.

In Procenten ausgedrückt und auf die Formel C^2H^4ClBr berechnet:

Gefunden	Berechnet
55,91% Br	55,74%
24,40 „ Cl	24,73 „

II. 0,235 gr. Substanz ergaben:
 0,544 gr. Chlorbromsilber, woraus
 0,471 gr. Chlorsilber erhalten wurden.
 0,073 Differenz.

Hieraus berechnet sich 0,308 (Chlor) Bromsilber und 0,236 Chlorsilber oder 0,13 Brom und 0,0583 Chlor.

In Procenten ausgedrückt:

Gefunden	Berechnet
55,31% Br	55,74%
24,80 „ Cl	24,73 „

Die Analyse stimmt auf die Formel C^2H^4ClBr . Dieser Körper ist also das Aethylenchlorobromid. Somit ist die Angabe Lescoeur's bestätigt; um jedoch jeden Zweifel zu beseitigen, habe ich noch die Dampfdichte dieses Aethylidenchlorobromides bestimmt, welche folgende Zahlen gab:

0,049 gr. Substanz erfüllten 8,43 Cc. bei 736,5 Mm. Druck und bei 10° C., woraus sich ergibt:

Gefundene Dichte	Berechnete Dichte
4,87	4,93

Diese Zahlen beweisen, dass wir es hier mit dem Aethylenchlorobromid zu thun haben, nicht etwa mit einer Mischung höher gechlorter Producte.

Die Fraction von $95-100^{\circ}$ wurde auch für sich abdestillirt und die bei $97-99^{\circ}$, also beim Siedepunkte des unsymmetrisch constituirten Dichlorbromäthans, übergehenden Antheile analysirt.

I. 0,3458 gr. Substanz ergaben:
 0,783 gr. Chlorbromsilber, woraus
 0,6788 gr. Chlorsilber erhalten wurden.
 0,1042 Differenz.

Hieraus berechnet sich 0,442 gr. Bromsilber und 0,341 gr. Chlorsilber, oder 0,1885 gr. Brom und 0,0843 gr. Chlor.

In Procenten ausgedrückt und auf C^2H^4ClBr berechnet:

Gefunden	Berechnet
54,51% Br	55,74%
24,39 „ Cl	24,73 „

II. 0,223 gr. Substanz ergaben:

0,5162 gr. Chlorbromsilber, woraus
0,446 gr. Chlorsilber erhalten wurde.
0,0702 Differenz.

Hieraus berechnet sich 0,296 gr. Bromsilber und 0,2202 gr. Chlorsilber, oder 0,1259 gr. Brom und 0,0544 gr. Chlor.

In Procenten ausgedrückt:

Gefunden	Berechnet
56,45% Br	55,74%
24,39 „ Cl	24,73 „

Diese Analysen stimmen auf die Formel C^2H^4ClBr . Dieser Körper ist demnach eine Mischung zweier oben erwähnter Chlorbromäthane. Es scheint sich also das unsymmetrisch constituirte Dichlorbromäthan, welches Denzel bei der Bromirung des Aethylidenchlorids erhalten hat, und welchem die Constitutionsformel:



zukommt, nicht gebildet zu haben; da aber, bei der von mir ausgeführten Chlorirung des Bromäthyls, die höher gechlorten Producte sich überhaupt nur in sehr kleinen Quantitäten gebildet haben, bleibt es immerhin möglich, dass dieser Körper in äusserst kleinen Mengen vorhanden gewesen war.

Aus den höher siedenden Fractionen gelang es mir nicht — ihrer geringen Menge wegen — irgend einen Körper auszuscheiden; vorläufig bleibt also die Frage, was für höher gechlorte Producte bei der Chlorirung des Bromäthyls entstehen, unerledigt.

Die beiden isomeren Chlorbromäthane habe ich auf ihr Verhalten beim Sieden unter verschiedenen Drucken geprüft, da gerade dieses Verhalten verschiedener Körper immer mehr und mehr das Interesse der Chemiker in Anspruch nimmt und für die theoretische Chemie von grosser Bedeutung ist. — Diese

Untersuchungen wurden mit dem von Städcl und Hahn¹⁾ constituirten Druckregulirungsapparat ausgeführt.

Ausser diesen beiden Körpern habe ich noch in diese Untersuchungen das Aethylenchlorobromid hereingezogen, das ich nach dem im ersten Theile dieser Abhandlung beschriebenen Verfahren von Lössner dargestellt habe, um die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Aethylenchlorobromide festzustellen.

Die folgenden Tabellen stellen die Siedepunkte dieser Körper bei verschiedenen Drucken dar.

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, verhält sich das beim Chloriren des Bromäthyls erhaltene Aethylenchlorobromid etwas anders, als das durch Einwirkung von fünffach Chlorantimon auf Aethylenbromid dargestellte; dieses siedet nämlich bei 760 Mm. Druck um 2° C. höher als das andere; das Verhältniss der Zunahme der Tension beim Steigen der Temperatur ist aber nahezu das gleiche. Bei dem Aethylidenchlorobromid wächst dagegen die Tension in viel rascherem Maasse als beim Aethylenchlorobromid.

I. Tabelle.

Siedepunkt des Aethylidenchlorobromids.

Druck in Mm.	Siedepunkt.
417,7	64,8
455,6	68
496,6	70,6
533,6	72,8
594,6	76,1
647,6	78,8
685,6	80,7
724,6	82
785,6	84,7
812,6	86,5
848,6	88
906,6	89,9
952,6	92

1) Ann. Chem. 195, 218.

Druck in Mm.	Siedepunkt.
1016,6	94,1
1078,6	96,1.

Daraus folgt:

$$\frac{1078,6-417,6}{96,1-64,8} = \frac{661}{31,3} = 21,1$$

oder in den angegebenen Grenzen entsprechen 21,1 Mm. Druck
einem Grade, 21,1 Mm. = 1° C.

II. Tabelle.

Siedepunkte des Aethylenchlorbromides (durch Chloriren des
Bromäthyls).

Druck in Mm.	Siedepunkt
433	86
461	87,8
481	90,4
502	91,8
529	93,3
554	94,9
588	96,6
611	98
645	99,9
677	101,5
713	103,6
749	105,2
767	106,1
814	108
864	110,7
890	111,4
931	113
978	114,8
1019	116,1
1059	117,8
1080	118,6
1092	119.

Daraus folgt:

$$\frac{1092-433}{119-86} = \frac{659}{33} = 19,9$$

oder 19,9 Mm. = 1° C.

III. Tabelle.

Siedepunkte des Aethylenchlorobromides aus Aethylenbromid.

Druck in Mm.	Siedepunkt
388,8	86
411,8	88,1
433,8	89,8
457,8	91,3
478,8	92,8
511,8	94,7
546,8	95,8
579,8	98,7
622,8	101,1
653,8	103
675,8	104,1
695,8	105,1
720,8	106,3
757,8	108,2
782,8	109,2
807,8	110,1
847,8	111,9
867,8	112,7
889,8	113,6
908,8	114,3
934,8	115,2
958,8	116,2
981,8	117,1
1018,8	117,8
1034,8	118,3
1056,8	119,8.

$$\frac{1056,8 - 388,8}{119,8 - 86} = \frac{668}{33,8} = 19,7$$

oder $19,7 \text{ Mm.} = 1^{\circ} \text{ C.}$

Zu vorliegender Arbeit wurde ich durch Herrn Prof. Städel
veranlasst.

30 5750 14



N11< 51975598 090

KIT-Bibliothek

