

ist von dem Buchner'schen Lactucin durchaus verschieden, wie sich schon aus der Darstellungsweise des letzteren und auch aus direct mit demselben angestellten Versuchen ergibt. Buchner's Lactucin enthielt, neben dem eigentlichen Lactucin, kleine Mengen von Lattichfett, von grünlich gelbem Harz, und gröfsere von gelbrothem Harz, brauner basischer Substanz, humusartiger Säure, Kleesäure, Gummi, Zucker und Kali.

Die Säure der *Lactuca virosa*, *Scariola* und *sativa* ist keine eigenthümliche, wie sie Pfaff und Klink als Lactuca-säure beschrieben, sondern *Kleesäure*.

---

---

## Ueber die Chloressigsäure, die Constitution einiger organischer Körper und über die Substitutionstheorie; von J. Dumas.

---

Die organische Chemie umfaßt im gegenwärtigen Augenblicke eine gewisse Anzahl von Regeln, von Theoremen, welche, eine grofse Masse genau bekannter Thatsachen in sich begreifend, diesen, vor Kurzem noch einem wahren Empirismus anheimgefallenen Zweig unserer Kenntnisse zum Range einer wirklichen Wissenschaft erheben. Aufser diesen unbestrittenen Principien, giebt es noch Gesichtspuncte und Ansichten, welche der Discussion ein Feld darbieten und welche schon der Gegenstand wichtiger Mittheilungen gewesen sind: ich meine hiermit die Constitution der organischen Säuren und die Substitutionstheorie, als wichtige Fragen, womit ich, in einer Reihe von Abhandlungen, die Academie unterhalten werde. Die vorliegende handelt vorzugsweise die Substitutionstheorie ab, und vorerst die Frage was man mit diesem Ausdruck bezeichnet.

Man hat schon seit einigen Jahren gefunden, daß eine wasserstoffhaltige organische Materie, wenn sie der Einwirkung von Sauerstoff, Chlor, Brom oder Jod unterworfen wird, und unter deren Einfluß Wasserstoff verliert, daß sie fast immer eine Quantität Sauerstoff, Chlor, Brom oder Jod aufnimmt, welche der des abgegebenen Wasserstoffs äquivalent ist.

In den meisten Fällen verliert das, in das neue Product eingehende, Chlor seine charakteristischen Eigenschaften. Es entfärbt nicht mehr, wird nicht mehr durch Silbersalze gefällt, und wird nicht mehr von Alkalien verschluckt; es wird latent, versteckt.

Behandelt man Zimmtöl mit Chlor, so verliert es 8 Vol. Wasserstoff und nimmt 8 Vol. Chlor auf, wodurch eine neue Verbindung entsteht, in welcher die Gegenwart des Chlors erst dann zu erkennen ist, wenn man die Materie, durch totale Zersetzung in ihre unorganischen Elemente zerlegt.

Diese Gesetzmäßigkeit hat den Namen *Substitutionstheorie* oder *Metalepsie* erhalten. Seit dem sie erkannt worden ist, ist sie die Grundlage ausgezeichnete Untersuchungen gewesen und sie hat dazu gedient eine Menge von Reactionen zu enträthseln, welche unerklärt geblieben wären. Das Vorhandenseyn dieser Beziehung zwischen dem Wasserstoff, welcher ausgeschieden wird, und dem Chlor, das an seine Stelle tritt, läugnen, wäre Nichtanerkennung des klaren Beweises.

Die von Berzelius über diese Theorie eröffnete Discussion glaube ich auch nicht von diesem Gesichtspunkte aus auffassen zu müssen. Wenn der berühmte schwedische Chemiker sich darauf beschränkt hätte zu sagen, daß das Chlor den Wasserstoff in den durch Substitution entstandenen Körpern nicht Volum für Volum ersetze, so würde es hinreichend gewesen seyn, von den so zahlreichen Körpern eine Tabelle zu entwerfen, deren Zusammensetzung und Bil-

Jung dem uns beschäftigenden Gesetze als Stütze dienen. Sie würden augenblicklich den in dieser Hinsicht begangenen Irrthum einsehen; denn man hat vielleicht seit 10 Jahren nicht eine organische Substanz in Händen gehabt, ohne nicht, absichtlich oder zufällig, eine durch Substitution entstandene neue Materie daraus zu erzeugen.

Dies ist aber nicht der von Hrn. Berzelius bestrittene Punkt. Er will wohl, ohne Zweifel, diese Thatsache als einen eigenthümlichen Fall der Aequivalententheorie zugestehen. Er theilt, in dieser Hinsicht, eine in Deutschland oft ausgesprochene Ansicht, welche zu bekämpfen ich niemals für nothwendig hielt, daß nämlich die Aequivalententheorie hinreiche, um zu lehren, daß der Wasserstoff durch sein Aequivalent Chlor oder Sauerstoff ersetzt sey. Ich weiß nicht, wer sich zuerst dieses Einwurfs gegen die Substitutionstheorie bedient hat, ich konnte aber niemals glauben, daß er für die Chemiker von Gewicht seyn könne. Ist es in der That nicht klar, daß, wenn ein Körper z. B. 8 Vol. Wasserstoff enthält, der Aequivalententheorie Genüge geleistet ist, wenn man sagt, daß sie das Chlor ohne Ersatz entzogen hat; würde dies nicht weniger der Fall seyn, wenn man findet, daß sie verschwunden und an ihre Stelle 2, 4, 6 oder 8 Vol. Chlor oder auch 10, 12 und 20 Vol. dieses Gases getreten sind? Mit einem Wort die Theorie der Aequivalente wird befriedigt seyn, vorausgesetzt, daß die Quantitäten von Chlor und Wasserstoff, welche der Körper verliert oder zurückhält, durch irgend welche Aequivalente ausdrückbar sind.

Mit der Metalepsie verhält es sich anders. Bei einer metaleptischen Einwirkung muß der entzogene Wasserstoff genau, Aequivalent für Aequivalent, Volum für Volum, durch zutretendes Chlor, Brom oder Jod ersetzt werden. Dies ist der Begriff, der genau ausgesprochene Character dieses, von

allen Denjenigen, die sich seiner bedient haben, wohl verstandenen Gesetzes.

Sie wissen alle, dafs wenn ein Körper bei einer Reaction ein Liter Wasserstoff verliert, ein Liter Chlor, Brom oder Jod, ein halbes Liter Sauerstoff erforderlich ist, wenn die Erscheinung der Metalepsie der eigentlichen Substitution angehören soll.

Ich werde demnach jede weitere Discussion hierüber für überflüssig betrachten.

Der Einwurf von Berzelius ist indessen eigentlich nicht hiergegen gerichtet. Was er nicht zugestehen will, ist, dafs der Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Sauerstoff ersetzt werden, dafs ein durch sein elektropositives Verhalten so ausgezeichneter Körper, wie der Wasserstoff, durch die elektronegativsten Körper, welche wir kennen, vertreten werden könne.

Der Einwurf liegt so nahe, dafs man mir wohl auf meine blofse Versicherung hin glauben wird, dafs er sich mir, lange bevor er ausgesprochen war und von dem Tage an, wo ich die ersten Thatsachen der Substitution beobachtete, aufgedrungen hat. Es würde voreilig seyn, hier auseinander zu setzen, zu welchen Folgerungen mich seine Prüfung von theoretischem Gesichtspunkte aus geführt hat. Bevor ich mir einige Reflexionen darüber erlaube, will ich darthun, dafs ich es mir zur Pflicht machte, von Neuem den Versuch zu Rathe zu ziehen und in der Natur selbst entscheidende Thatsachen aufzufinden.

Die Entstehung der merkwürdigen Säure, womit ich heute die Academie unterhalten will, gehört ganz hierher. Es ist eine organische Säure, Essigsäure, in welcher es mir gelungen ist, allen Wasserstoff, welchen sie enthielt, durch Chlor zu ersetzen. Es ist also Essigsäure ohne Wasserstoff, Chloressig; merkwürdigerweise aber, wenigstens für Dieje-

nigen, welche das Chlor nicht für fähig halten, den Wasserstoff im vollen Sinne des Worts zu ersetzen, ist dieser Chloraussig noch immer eine Säure, wie der gewöhnliche Essig: seine sauren Eigenschaften sind in nichts geändert. Er sättigt die nämliche Quantität Basis wie vorher; er neutralisirt sie eben so gut, und die daraus entstehenden Salze bieten bei Vergleichung mit den essigsäuren Salzen ganz interessante und allgemeine Uebereinstimmungen dar.

Man hat also hier eine neue organische Säure, welche eine sehr beträchtliche Menge Chlor enthält, und doch keine der Reactionen des Chlors besitzt, in welcher der Wasserstoff verschwunden und durch Chlor ersetzt ist und welche in Folge dieser so seltsamen Substitution nur eine geringe Aenderung in ihren physischen Eigenschaften erlitten hat. Alle ihre wesentlichen Eigenschaften sind dieselben geblieben; diejenigen, welche sich verändert haben, sind in diesen Modificationen so deutlich ausgesprochen, daß man sie voraussehen und in gewisser Art alle Eigenschaften der neuen Säure und ihrer Verbindungen berechnen kann.

Wenn die Substitutionstheorie oder, um mich eines geeigneteren Wortes zu bedienen, wenn die Metalepsie die Bildung dieser aufsergewöhnlichen Verbindungen vorherzusehen erlaubt, wenn sie ihre unbedeutendsten Eigenschaften erklärt, wenn sie deren Darstellung lehrt, so werden die Chemiker wahrscheinlich einverstanden seyn, daß es von wenig Belang ist, wenn die Metalepsie etwas in den, bisher in der Wissenschaft angenommenen, Vorstellungen ändert, sie werden einsehen, daß sie ein Gesetz einer neuen Reaction in sich begreift, ein Naturgesetz, welches künftig in Betracht gezogen werden muß.

Ich hoffe, daß die aufmerksame Prüfung der hier vorzulegenden Thatsachen alle Zweifel heben wird, welche die hohe Autorität von Berzelius bei den Chemikern hervor-

gerufen haben könnte; wenn ich sage, daß ich es hoffe, so geschieht dies in der festen Ueberzeugung, daß auf dem Studium der metaleptischen Erscheinungen zum großen Theil die Zukunft der organischen Chemie beruht, und nicht weil ich mich von dem Verlangen hinreißen lasse, meine Ansichten triumphiren zu sehen.

*Chloressigsäure (Acide chloracetique).*

Bei den zahlreichen Versuchen, welche ich mit der Essigsäure angestellt habe, um die Modificationen kennen zu lernen, welche sie durch Chlor erleidet, hatten allein diejenigen einen vollkommenen Erfolg, in welchen ich die reine Essigsäure der Einwirkung von trockenem Chlorgas unter dem directen Einflusse der Sonnenstrahlen aussetzte.

Die Producte dieser Reaction sind complicirt, und ich gestehe offen, daß es öfterer Wiederholungen und mehrjähriger Versuche bedurfte, ehe es gelang diese Producte von einander zu scheiden und die merkwürdige Substanz, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht, im reinen Zustande daraus zu gewinnen.

Um sie darzustellen, bringe ich in gewöhnlich 5 bis 6 Liter fassenden, mit trockenem Chlorgas gefüllten Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln, höchstens 9 Decigr. krystallisirbare Essigsäure auf 1 Liter Chlorgas. Nachdem die Flaschen gut verstopft sind, bringt man sie an einen Ort, wo sie den ganzen Tag direct von der Sonne beschienen sind. Es erheben sich bald weiße Dämpfe in dem Gefäße, in dem oberen Theil verdichten sich Tröpfchen einer sehr schweren Flüssigkeit, und das Chlor verschwindet nach und nach. In heißen Sommertagen ist die Reaction selbst so rasch, daß die Flaschen explodiren können. Dies ist indessen selten und kommt niemals im ersten Moment des Aussetzens derselben an die Sonne vor. Ueberläßt man die Flaschen sich selbst,

so findet man sie den folgenden Tag mit einer krystallinischen Substanz bekleidet, die theilweise mit dem im Winter sich an die Fensterscheiben ansetzenden Reife Aehnlichkeit hat, theils sehr regelmässige und grosse Rhomboeder bildet. Auf dem Boden des Gefäßes bleibt immer eine mehr oder minder beträchtliche Quantität einer schweren Flüssigkeit. Die Krystalle sind die Chloressigsäure.

Beim Oeffnen der Flaschen entweicht ein Gas, welches augenscheinlich darin comprimirt war, und das aus viel Salzsäure, Kohlensäure und aus einem reizenden, erstickenden, dem Chlorkohlensäuregas sehr analogen Dampf besteht.

Man muß die offenen Flaschen einige Stunden, zur Austreibung aller dieser Gase, an der Luft stehen lassen. Setzt man sie längere Zeit der feuchten Luft aus, so zerfließen die auf den Gefäßwänden abgesetzten Krystalle zu einer sehr concentrirten Auflösung von Chloressigsäure. Durch dieses Mittel erkennt man, dafs, unabhängig von den Krystallen der Chloressigsäure, an den Wänden der Flaschen sich noch ein anderes, nicht zerfließliches, krystallisirbares Product in geringer Menge befindet, was übrigens leicht für reine Kleesäure zu erkennen ist.

In der Regel ziehe ich vor, statt die Chloressigsäure zerfließen zu lassen, die Flaschen unmittelbar mit 30 oder 40 Grammen Wasser auszuwaschen, welche ich nach und nach in jede davon eingiefse, so dafs man, bei 15—20 Flaschen, zuletzt eine mit Chloressigsäure sehr beladene Auflösung erhält. Diese Auflösung wird, über concentrirte Schwefelsäure und festem Aetzkali in den leeren Raum gestellt, wo sie Wasser, Salzsäure und einen Antheil der noch unzersetzten Essigsäure, welchen sie enthielt, abgiebt.

Die Kleesäure, welche sie immer enthält, krystallisirt zuerst, dann die Chloressigsäure; letztere gewöhnlich in schönen, vollkommen deutlichen, rhomboedrigen Krystallen.

Wenn die Flüssigkeit nicht mehr krystallisiren will, wird sie mit einer gewissen Quantität wasserfreier Phosphorsäure destillirt, welche etwas Wasser aufnimmt, die Kleesäure zersetzt, keineswegs aber auf die Chloressigsäure einwirkt. Da die Essigsäure flüchtiger ist als die Chloressigsäure, so sammelt man die letzten Producte für sich auf, welche, ins Vacuum gebracht, bald zu einer krystallinischen Masse erstarren.

Die so erhaltenen Krystalle schliessen noch Essigsäure ein. Um sie von dieser Säure, welche bei allen Analysen merkliche Fehler verursachen würde, zu befreien, mühte ich mich lange in vergeblichen Versuchen ab, wodurch ich viel Materie verlor. Das einfachste Verfahren glückte am Ende am besten. Es reicht in der That hin die Krystalle im Vacuum auf einige Blätter Josephpapier zu legen, wo sie nach einigen Stunden alle Essigsäure verloren haben, welche von dem Papier eingesogen ist.

Die Chloressigsäure bleibt in trockenen, völlig reinen Krystallen auf dem Papier zurück.

Sie ist farblos, in der Kälte nur wenig riechend, von ätzendem, scharfem Geschmack, sehr zerfließlich und folglich leicht löslich in Wasser. Sie färbt die Zunge weiß, zerstört die Oberhaut, und alle die Stellen, welche mit derselben in Berührung kommen, schälen sich den folgenden Tag vollkommen ab. Eine nicht zu unbedeutliche Menge der Säure auf die Haut gelegt, verursacht nach einiger Zeit eine wirkliche Blase. Der Dampf dieser Säure ist sehr irritirend, erstickend, und selbst in geringer Gabe schwierig athembar.

Sie ist vollkommen und stark sauer; entfärbt Lakmuspapier oder andere Pflanzenfarben durchaus nicht, weder unmittelbar noch nach längerer Berührung.

Die Chloressigsäure schmilzt bei  $46^{\circ}$  C.; sie kocht bei  $195 - 200^{\circ}$ , ohne die geringste Veränderung zu erleiden.



Leitet man ihren Dampf in einen kalten Ballon, so condensirt er sich darin als silberglänzender Reif.

Ihr spec. Gewicht ist bei 46°, d. h. bei ihrem Schmelzpunkt = 1,617, das des destillirten Wassers bei 15° als Einheit genommen\*).

Die Dichtigkeit ihres Dampfes schien mir so zu seyn, das jedes Atom Säure 4 Volumen Dampf entspräche.

In einer ersten Reihe von Analysen erhielt ich die folgenden Resultate:

I. 0,282 Chloressigsäure gaben 0,154 Kohlensäure und 0,021 Wasser.

II. 0,875 eines anderen Products gaben 0,494 Kohlensäure und 0,059 Wasser.

0,312 der letzteren gaben 0,796 Chlorsilber.

Später wiederholte ich die Analysen dieser Säure, und erhielt mit den vorhergehenden ganz ähnliche Resultate.

III. 0,632 gaben 0,383 Kohlensäure und 0,051 Wasser.

IV. 0,739 „ 0,413 „ „ 0,058 „

0,733 „ 1,885 Chlorsilber.

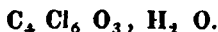
Diese Analysen führen zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff .	15,1	— 15,6	— 15,4	— 15,4
Wasserstoff .	0,8	— 0,7	— 0,8	— 0,8
Chlor . . .	„	— 63,8	— „	— 63,7
Sauerstoff .	„	— 19,9	— „	— 20,1
		<u>100,0</u>		<u>100,0</u>

Es ist unmöglich aus diesen Analysen eine andere Formel

\*) Ich nehme den Schmelzpunkt bei 46° an, weil die geschmolzene Säure bei 45° zu krystallisiren anfängt, und auf 46° zurückkommt, wenn man die Masse umrührt. Bevor indessen alles fest wird, sinkt das Thermometer wenigstens auf 42—43°, aus der nemlichen Ursache ohne Zweifel, aus welcher die Essigsäure selbst zu ihrem völligen Festwerden einer viel niedrigeren Temperatur, als ihr wirklicher Schmelzpunkt ist, bedarf.

zu entwickeln, als die, welche Essigsäurehydrat vorstellt, worin der Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, nemlich



Diese Formel giebt in der That:

		berechnet
4 At. Kohlenstoff . . . . .	306,08 —	14,95
6 — Chlor . . . . .	1327,92 —	64,88
2 — Wasserstoff . . . . .	12,50 —	0,61
4 — Sauerstoff . . . . .	400,00 —	19,56
	2046,50 —	100,00.

*Chloressigsäures Silberoxyd.* Bringt man feuchtes Silberoxyd in eine concentrirte und kalte Auflösung von Chlor-essigsäure, so bilden sich darin graue Schuppen von chlor-essigsäurem Silberoxyd. Bei Zusatz von etwas Wasser löst sich das Salz auf, und beim Verdampfen der Flüssigkeit in der Kälte, im Vacuum und bei Lichtabschlufs erhält man das Salz in kleinen körnigen Krystallen oder krystallinischen Blättchen.

Es ist schwerlöslich, leicht veränderlich durch Licht und deshalb der Aufmerksamkeit der Physiker anzuempfehlen.

Auf einem Blatt Papier erwärmt, schmilzt es rasch, indem es nach Chloressigsäure riechende Dämpfe ausstößt und als Rückstand Vegetationen von reinem Chlorsilber hinterläßt. Man konnte die Analyse dieses Salzes durch Erhitzen nicht ausführen, da ein Theil der Materie offenbar durch Umher-schleudern verloren gegangen wäre. Benetzt man es aber mit Alkohol und zündet diesen an, so geht die Zersetzung des Salzes langsam vor sich und das Chlorsilber bleibt alles und rein im Schälchen. Auf diese Weise sind die folgenden Analysen mit einem im leeren Raume und in der Kälte getrockneten Salze angestellt.

I. 0,440 gaben 0,235 Chlorsilber.

II. 1,000 „ 0,009 Wasser und 0,322 Kohlensäure.

III. 0,300 gaben 0,159 Chlorsilber.

IV. 1,000 „ 0,007 Wasser und 0,325 Kohlensäure.

Aus diesen Zahlen ergeben sich die folgenden Resultate:

	I. u. II.	III. u. IV.
Kohlenstoff . . . . .	8,91	— 8,99
Wasserstoff . . . . .	0,09	— 0,07
Silber . . . . .	89,99	— 39,99
Chlor und Sauerstoff . . .	51,01	— 51,05
	<hr/>	<hr/>
	100,00	— 100,00.

Die Menge des Wasserstoffs ist zu gering, als das man an der Constitution dieses Salzes zweifeln könnte; es ist klar, das es wasserfrei ist. Seine Formel wird demnach durch  $C_4 Cl_6 O_3, Ag O$  ausgedrückt, welche zu folgenden Zahlen führt:

	in 100 Th.	
4 At. Kohlenstoff . . .	306,08	— 9,04
6 — Chlor . . . . .	1327,92	— 39,23
4 — Sauerstoff . . . .	400,00	— 11,82
1 — Silber . . . . .	1351,00	— 39,91
	<hr/>	<hr/>
	3385,00	— 100,00.

*Chloressigsäures Methyloxyd.* Die Chloressigsäure besitzt eine ausgezeichnete Neigung Aether zu bilden. Destillirt man Holzgeist, Chloressigsäure und etwas Schwefelsäure zusammen, so ist man sicher, genau die, der angewandten Säure entsprechende Quantität von chloressigsäurem Methyloxyd zu erhalten. Das destillirte Product läst beim Verdünnen mit Wasser die neue Materie in Gestalt einer ölartigen, farblosen Flüssigkeit fallen, welche schwerer als Wasser ist, und einen angenehmen Menthengeruch besitzt,

0,553 gaben 0,097 Wasser und 0,431 Kohlensäure. Hieraus erhält man:

		berechn.	gefund.
6 At. Kohlenstoff . . . . .	459,12	— 20,70	— 21,5
6 — Wasserstoff . . . . .	37,50	— 1,68	— 1,7
6 — Chlor . . . . .	1327,92	— 59,60	} 76,8
$\frac{1}{2}$ — Sauerstoff . . . . .	400,00	— 17,93	
	<hr/>		
	2224,54	— 100,00	— 100,0.

*Chloressigsäures Aethoxyd.* Man erhält es leicht, wenn man Alkohol, Chloressigsäure und Schwefelsäure oder auch Alkohol, Schwefelsäure und ein chloressigsäures Salz zusammendestillirt. Das flüchtige Produkt setzt beim Vermischen mit Wasser eine ölartige, farblose Substanz ab, welche der vorhergehenden analog riecht.

I. 0,451 gaben 0,427 Kohlensäure und 0,115 Wasser.

II. 0,457 — 1,007 Chlorsilber.

Hieraus erhält man:

		berechn.	gefund.
8 At. Kohlenstoff . . . . .	612,16	— 25,3	— 26,19
10 — Wasserstoff . . . . .	62,50	— 2,5	— 2,80
6 — Chlor . . . . .	1327,92	— 54,9	— 54,36
4 — Sauerstoff . . . . .	400,00	— 17,3	— 16,66
	<hr/>		
	2402,58	— 100,0	— 100,0.

Die Formel ist also  $C_4 Cl_6 O_3$ ,  $C_4 H_{10} O$ .

*Chloressigsäures Ammoniak.* Sättigt man eine Auflösung von Chloressigsäure mit Ammoniak, und setzt die Flüssigkeit in's Vacuum oder auch an die freie Luft, so bilden sich bald zahlreiche Krystalle von chloressigsäurem Ammoniak.

Dieses Salz hat im lufttrockenen Zustande folgende Zusammensetzung.

4 At. Kohlenstoff . . . . .	306,0	— 10,8
6 — Chlor . . . . .	1326,9	} 79,1
8 — Sauerstoff . . . . .	800,0	
16 — Wasserstoff . . . . .	99,8	— 3,9
2 — Stickstoff . . . . .	177,0	— 6,2
	<hr/>	
	2709,7	— 100,0.

**Chloressigsäures Kali.** Dieses Salz erhält man sehr leicht, wenn man Chloressigsäure mit kohlenurem Kali neutralisirt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überläßt. Das in seidenartigen Fasern krystallisirte Salz verändert sich nach dem Trocknen zwischen Papier nicht an der Luft. In feuchter Luft nehmen die Krystalle etwas Wasser auf, ohne Vergleich jedoch mit der Zerfließlichkeit des essigsuren Kali's.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel  $C_4 Cl_6 O_3, KO + 2 aq.$  Bei der geringsten Erwärmung zersetzt es sich mit einer Art von Explosion.

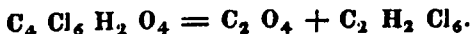
Zu den merkwürdigsten Reactionen der Chloressigsäure gehört ohne Zweifel die, welche die Alkalien darauf ausüben. Kocht man Chloressigsäure mit einem Ueberschuß von Ammoniak, so bildet sich eine öltartige, in Wasser zu Boden sinkende Flüssigkeit, welche leicht für Chloroform zu erkennen ist, und gleichzeitig kohlenures Ammoniak, das sich verflüchtigt und in der Vorlage krystallisirt. Es bleibt kein Rückstand. Obschon das Chloroform ein leicht erkennbarer Körper ist, so hielt ich es doch für nothwendig, seine Natur durch eine Analyse festzustellen.

0,579 gaben 0,050 Wasser und 0,214 Kohlenure.

Dies entspricht:

	berechn.	gefund.
2 At. Kohlenstoff . . .	10,25	10,24
2 — Wasserstoff . . .	0,96	0,83
6 — Chlor . . . .	88,79	88,93
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Die Chloressigsäure verhält sich also wie das Chloral insofern sich sein Atom spaltet zur Bildung von Kohlenure und Chloroform, nach folgender Gleichung:



Zur vollkommenen Zersetzung bedarf man eines gewis-

sen Ueberschusses von Alkali, was sich leicht daraus erklärt, dafs jedes Atom Chloressigsäure zwei Atome Kohlensäure zu bilden strebt.

Nimmt man statt des Ammoniaks Aetzkali im Ueberschufs, und erwärmt, so tritt ein Moment ein, wo die Flüssigkeit ins Sieden geräth und in Folge der Reaction darin bleibt. Es entwickelt sich ebenfalls Chloroform, aber weniger als mit Ammoniak.

Die Chemiker, welche noch an der merkwürdigen Zersetzung des Chloroforms durch Alkalien, wodurch ein Chlormetall und ein ameisensaures Salz gebildet wird, zweifeln, werden in der Einwirkung der Chloressigsäure auf Kali ein leichtes und sicheres Mittel finden, ihre Zweifel zu zerstreuen. Concentriert man in der That die alkalische Flüssigkeit etwas, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Chlorkalium. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit verhält sich gegen salpetersaures Silberoxyd genau so, wie ein ameisensaures Salz.

Bei der Einwirkung von Kali auf die Chloressigsäure bildet sich also kohlen-saures Kali, Chloroform, ameisensaures Kali und Chlorkalium. Die beiden ersteren Produkte sind primitiv, die beiden anderen secundär und rühren augenscheinlich von der Einwirkung der Alkalien auf das Chloroform her.

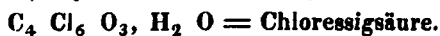
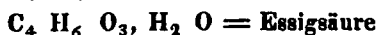
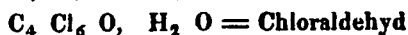
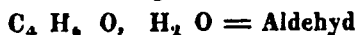
Die Chloressigsäure liefert, mit Aetzbaryt in der Siedhitze in Berührung, kohlen-sauren Baryt, der niederfällt und Kohlensäure, welche sich entwickelt.

Unter den Ansichten, welche die Entdeckung und Untersuchung der Chloressigsäure hervorrufen könnte, wähle ich die einfachste, welche sich am natürlichsten dem Geiste darbietet, ohne mich auf Theorien einzulassen, welche mich zu mehr oder weniger geprüften Erklärungen geführt haben würden.

Indem ich also für die Essigsäure die alte Formel,  $C_4 H_6 O_3, H_2 O$ , beibehalte, nehme ich an, daß darin der Wasserstoff durch Chlor ersetzbar ist, wodurch die Verbindung  $C_4 Cl_6 O_3, H_2 O$  entsteht, welche ich Chloressigsäure nenne. Ich bin überzeugt, daß man an die Stelle des Chlors, Brom, Jod, Schwefel und vielleicht Sauerstoff wird bringen können; ich bin nicht in Zweifel, daß alle diese einfachen Körper durch gewisse zusammengesetzte Körper vertreten werden können, welche, wie man weiß, in vielen Fällen als einfache Körper fungiren. Hieraus ergibt sich eine fruchtbare Quelle neuer Körper oder neuer Erklärungen für gewisse bekannte Erscheinungen.

Man begreift jetzt die Constitution eines Körpers, auf den ich die Chemiker schon früher aufmerksam zu machen suchte, nämlich des Produktes, welches bei Behandlung von Alkohol mit Chlor entsteht und das den Namen Chloral erhalten hat.

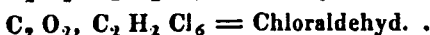
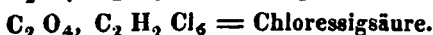
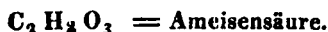
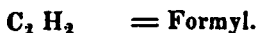
Durch Oxydation des Alkohols bildet sich Aldehyd, welcher zu dem Chloral in derselben Beziehung steht, wie die Essigsäure zur Chloressigsäure; denn man hat:



Indem ich diese beiden so klaren und schlagenden Beispiele allgemein anwende, werde ich auf das Prinzip zurückgeführt, von dem ich ausgegangen bin, daß nämlich in den organischen Körpern gewisse Typen existiren, in welchen der Wasserstoff sich durch Chlor ersetzen läßt, ohne daß der Charakter derselben wesentlich verändert wird.

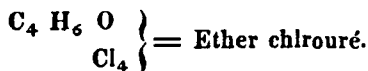
In dem Vorhergehenden habe ich den der Chloressigsäure und dem Chloraldehyd gemeinschaftlichen Charakter, sich durch Alkalien in Chloroform zu zersetzen, nicht in Be-

tracht gezogen. Wollte man dieser Thatsache mehr Wichtigkeit beilegen, und ihr hinsichtlich der Formel dieser Körper eine ernatere Bedeutung zuschreiben, so würde man zu einer Hypothese geführt, welche vielleicht Anhänger finden würde.



Die Wichtigkeit der Einwirkung von Alkalien auf die Chloressigsäure und das Chloraldehyd darf nicht überschätzt werden, wenn man sich an das Verhalten der Alkalien gegen Malaguti's Éther chloruré erinnert.

Ein Chemiker, der den Ether chloruré im isolirten Zustande erhalten hätte, ohne sein Verhalten in den zusammengesetzten Aetherarten zu kennen, würde sehr geneigt seyn, ihn als einen der wasserfreien Essigsäure sich anreihenden Körper zu betrachten, denn



Diese Vermuthung würde zur Gewisheit werden, wenn er sähe, dafs sich der Éther chloruré, durch Einwirkung von Kali, in Chlorkalium und essigsäures Kali umwandelt.

Wenn man aber weifs, dafs in dem durch Chlor behandelten essigsäuren Aethoxyd der Éther chloruré die Stelle des gewöhnlichen Aethers einnimmt und dessen Rolle spielt, so fühlt man sogleich die Nothwendigkeit, den letzteren,  $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O}$ , als Typen und den Chloräther,  $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{Cl}_4 \text{O}$ , als eine Modi-



fication desselben zu betrachten, wenn man von den Zerseetzungen abstrahirt, welche er durch verschiedene Agentien erleidet und in welchen seine ihn charakterisirende Eigenthümlichkeit untergeht.

Den im Laufe dieser Abhandlung erwähnten Beispielen will ich noch eins anreihen, welches ich in den schönen und wichtigen Untersuchungen des Hrn. Regnault über die Flüssigkeit der holländischen Chemiker finde. Er bewies durch genaue Versuche, daß das ölbildende Gas zwei Volumina Wasserstoff verlieren und dafür zwei Vol. Chlor aufnehmen kann, wodurch ein neues Gas entsteht, welchem ich den Namen *Gas chloroléfiant* gebe und das sich mit einem Aequivalent Salzsäure verbindet, um die Flüssigkeit der holländischen Chemiker zu bilden, gerade so wie das ölbildende Gas durch dieselbe Verbindung den Chlorwasserstoffäther erzeugt.

Die Essigsäure, der Aldehyd, der Aether und das ölbildende Gas bilden also, indem sie Wasserstoff abgeben und Chlor zu gleichen Volumen aufnehmen, Verbindungen, welche derselben Klasse, wie sie angehören, nämlich die Chlor-essigsäure, den Chloraldehyd, den Chloräther und das *Gas chloroléfiant*.

In allen diesen Körpern hat das Chlor, indem es die Stelle des Wasserstoffs einnimmt, an den Eigenschaften der Verbindung nichts geändert; besafs sie ein saures, basisches oder neutrales Verhalten, so ist die neue Verbindung gleichfalls eine Säure, Base oder ein neutraler Körper und zwar genau mit derselben Sättigungs-Capacität. Das Eintreten des Chlors an die Stelle des Wasserstoffs ändert demnach in Nichts die äußeren Eigenschaften des zusammengesetzten Atoms. Wenn die inneren Eigenschaften modificirt werden, so ist diese Modification nur bemerkbar insofern eine neue Kraft intervenirt; das zusammengesetzte Atom selbst wird zerstört und in neue Produkte umgewandelt, in welchen je-

der elementare Körper seinen speciellen Anziehungen folgt, wodurch die stabilsten Verbindungen entstehen, welche sich bilden können.

Offenbar habe ich, indem ich mich an dieses durch That-sachen vorgeschriebene System von Vorstellungen hielt, die elektrochemischen Theorien ganz aufser Betracht gelassen, auf welche Berzelius die Ideen im Allgemeinen basirt hat, welche in den von ihm vorgezogenen Ansichten die Oberhand haben.

Aber diese elektrochemischen Vorstellungen, diese specielle, den Atomen der einfachen Körper zugeschriebene Polarität, beruhen sie denn auf so evidenten That-sachen, das man sie zu Glaubensartikeln erheben dürfte? Oder, wenn sie als Hypothesen betrachtet werden sollen, haben sie wenigstens die Eigenschaft, sich den That-sachen anzupassen, sie zu erklären, sie mit einer so vollkommenen Sicherheit voraussehen zu lassen, das man bei chemischen Untersuchungen grossen Nutzen daraus gezogen hätte?

Man mufs zugeben, das dem nicht so ist: was uns aber in der unorganischen Chemie von Nutzen ist und leitet, dies ist der Isomorphismus, eine wie man weifs auf That-sachen sich stützende Theorie, die, wie ebenfalls bekannt ist, sehr wenig mit der elektrochemischen Theorie in Einklang steht.

In der organischen Chemie spielt die Substitutionstheorie dieselbe Rolle, wie der Isomorphismus in der Mineralchemie und vielleicht wird man einst durch die Erfahrung ausfindig machen, das diese beiden allgemeinen Gesichtspunkte sich eng aneinander anschliessen, von derselben Ursache abhängen und sich unter einem gemeinschaftlichen Ausdrücke zusammenfassen lassen.

Für den Augenblick darf man, aus der Umwandlung der Essigsäure in Chloressigsäure, des Aldehyds in Chloraldehyd-

hyd, aus der Thatsache, daß aller Wasserstoff dieser Körper zu gleichem Volum durch Chlor ersetzt wird, ohne daß ihr Grundcharakter geändert wird, wohl schliessen:

*Daß es in der organischen Chemie gewisse Typen giebt, welche bestehen bleiben, selbst wenn man an die Stelle des Wasserstoffs, den sie enthalten, ein gleiches Volum von Chlor, Brom oder Jod bringt;*

d. h. die Substitutionstheorie beruht auf Thatsachen und zwar auf den eclatantesten Thatsachen der organischen Chemie.

(Compt. rend. prem. semestre 1839. S. 609.)

---

## Ueber die unterchlorigsauren Salze; von E. Millon.

---

Man nimmt allgemein an, daß die durch direkte Einwirkung von Chlor auf Alkalien gebildeten bleichenden Verbindungen Gemenge sind von Chlormetallen mit Salzen einer eigenthümlichen Säure, der unterchlorigen Säure. Diese Hypothese schien durch Balards Entdeckung der aus 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Sauerstoff bestehenden eigenthümlichen Verbindung eine feste Stütze zu haben; untersucht man aber das Verhalten dieser, als aus Chlormetallen und einem unterchlorigsauren Salze bestehend angenommenen Gemenge gegen einige andere Salze, so beobachtet man eine Reihe von neuen Thatsachen, die nach der Theorie von unterchlorigsauren Salzen unerklärbar sind, und die zu einer neuen und ganz unerwarteten Betrachtungsweise der bleichenden Chlorverbindungen führen.

Bringt man eine frisch bereitete Auflösung von Bleichkalk zu einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd, so erhält man einen weissen Niederschlag, der bald gelb und, indem er nach und nach dunklere Nüancen durchläuft, braun