

XXXIV.

*Ueber die Wirkung des Chlors auf den
Chlorwasserstoffäther des Alkohols und
des Holzgeistes, so wie über mehrere
Puncte der Aethertheorie.*

Von

V. REGNAULT, Bergingenieur.

(*Annales de Chim. et de Physique, August 1839. S. 353.*)

Lässt man Chlor auf ölbildendes Gas wirken, so bildet sich bekanntlich eine Substanz, die holländische Flüssigkeit, deren rohe Formel $C_4 H_8 Cl_4$ ist, die man aber nicht als aus der blossen Verbindung des Chlors mit Doppelkohlenwasserstoff entsprungen betrachten darf. Man muss annehmen, dass das Chlor zwei Atome Wasserstoff entreisst, mit denen es Chlorwasserstoffsäure bildet, und dass es dieselben durch zwei Atome Chlor ersetzt. Die gebildete neue Substanz $C_4 H_6 Cl_2$ hält die gebildete Chlorwasserstoffsäure gebunden zurück und giebt so die holländische Flüssigkeit $C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$. Die Art, wie diese letztere Substanz durch weingeistige Kaliallösung und durch Kalium zersetzt wird, ist ein hinreichender Beweis von dieser Zusammensetzungsart.

Lässt man von Neuem Chlor auf die holländische Flüssigkeit wirken, so entzieht man ihr noch mehr Wasserstoff, welcher durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzt wird, und man erhält eine Reihe von Verbindungen, welche bei ihrer Behandlung mit weingeistiger Kaliallösung den Theil Wasserstoff und Chlor, welchen sie als Chlorwasserstoffsäure enthielten, verlieren. Diese Reihe ist folgende:

Öelbildendes Gas	$C_4 H_8$ *)
$C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$	$C_4 H_6 Cl_2$
$C_4 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2$	$C_4 H_4 Cl_4$
$C_4 H_2 Cl_6 + H_2 Cl_2$	$C_4 H_2 Cl_6$
$C_4 Cl_{12}$	$C_4 Cl_8$

*) *Annales de Chimie et de Physique, T. LXIX. S. 115.*

194 Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther.

Durch die Wirkung des überschüssigen Chlors auf die Körper der ersten oder zweiten Reihe erhält man das Kohlenstoffperchlorür $C_4 Cl_{12}$. Diess hängt aber davon ab, dass das Chlorür $C_4 Cl_8$, welches sich durch einfache Substitution bilden musste, eine grosse Verwandtschaft zum Chlor hat, wie Faraday es schon lange bemerkte, und dass es selbst im isolirten Zustande sich direct mit einer neuen Menge Chlor verbindet, indem es in den Zustand des Perchlorürs $C_4 Cl_{12}$ übergeht.

Alle Körper der zweiten Reihe zeigen dieselbe Molecülgruppierung wie das ölbildende Gas, wie man aus der Dichtigkeit des Dampfes ersieht. Ferner, die Wirkung des Chlors auf einen Körper der zweiten Reihe ist ganz dieselbe wie die, welche es auf den entsprechenden Körper der ersten Reihe äussert, und die daraus entstehenden Producte sind identisch. Man begreift leicht, dass dem so sein muss, wenn die Menge Wasserstoff und Chlor, welche die Körper der ersten Reihe mehr als die der zweiten enthalten, als Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist.

Diess vorausgesetzt, so ist, wenn der Chlorwasserstoffäther eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und Doppelkohlenwasserstoff darstellt, wie man in einer der am Allgemeinen angenommenen Aethertheorien annimmt, offenbar, dass dieser Körper das erste Glied unserer ersten Reihe bildet, und das auf diesen Aether $C_4 H_8 + H_2 Cl_2$ wirkende Chlor, indem es seine Wirkung auf $C_4 H_6$ beschränkt, wie wir es bei den andern Körpern gesehen haben, muss nothwendig die holländische Flüssigkeit $C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$ erzeugen.

Das Studium der Producte der Reaction, welche das Chlor auf den Chlorwasserstoffäther äussert, ist daher in einem hohen Grade geeignet, uns über die wirkliche Natur der Aetherarten aufzuklären, und in dieser Absicht unternahm ich die Untersuchungen, die den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

Ich will meine Arbeit in drei Theile theilen. Im ersten will ich von der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols handeln; im zweiten will ich mich mit den Producten der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes beschäftigen; im dritten endlich will ich einige Untersuchungen zusammenstellen, die ich über mehrere Punkte der Aethertheorie angestellt habe.

Erster Theil.

Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols.

Das Chlor äussert an einem nicht sehr hellen Orte keine Wirkung auf den Chlorwasserstoffäther. Bei etwas lebhaftem Lichte aber, oder noch besser, wenn der Ballon den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt ist, erfolgt die Reaction unter Wärmeentwicklung, es wird Chlorwasserstoffsäure frei und eine ätherartige Flüssigkeit verdichtet sich in reichlicher Menge. Am besten richtet man den Apparat auf folgende Weise ein.

Der Chlorwasserstoffäther wird erzeugt, indem man in einem grossen Ballon ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol erhitzt. Das Gas geht zuerst durch eine Flasche, welche etwas Wasser enthält, nachher durch eine andere, in welcher sich concentrirte Schwefelsäure befindet, endlich drittens durch eine Waschflasche, welche Wasser enthält. Von da tritt es in einen Ballon mit zwei Tubulaturen und einer Spitze, in den man zugleich Chlor leitet. Die Spitze des Ballons geht in eine Flasche hinein, in der sich der eine Theil des Productes verdichtet, der andere Theil begiebt sich in eine halb mit Wasser angefüllte und gehörig kalt gehaltene Flasche, welche zugleich die sich in sehr reichlicher Menge bildende Chlorwasserstoffsäure zurückhält. Der Ballon, worin sich die beiden Gase vereinigen, muss dem Sonnenlichte ausgesetzt sein, wenigstens beim Anfange des Versuches; denn ist einmal die Reaction eingetreten, so dauert sie auch im Schatten fort und hört selbst bei Annäherung des Abends nicht auf. Der Chlorwasserstoffäther muss im Verhältniss zum Chlor im Ueberschuss vorhanden sein, sonst äussert letzteres nachher eine Wirkung auf das erste Product und giebt ein zweites noch chlorhaltigeres und weniger flüchtiges. Uebrigens ist es bei einer lange dauernden Operation schwierig, die Bildung einer kleinen Menge dieses zweiten Productes zu vermeiden. Da es aber nicht so flüchtig ist, so bleibt es fast ganz in der ersten Flasche. Gelangen die beiden Gase in angemessenen Verhältnissen in die zweite Flasche, so tritt fast nichts aus derselben heraus, und die ätherartige Flüssigkeit erzeugt sich in solcher Menge, dass

196 Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther.

es bei einer sechs bis acht Stunden dauernden Operation leicht ist, sich 250 bis 300 Grammen davon zu verschaffen.

Es ist angemessen, die Flüssigkeiten, welche sich in den beiden Flaschen verdichtet haben, nicht zusammenzumischen, besonders wenn man bemerkt, dass zu gewissen Zeitpunkten des Versuches das Chlor im Ueberschusse eintrat. Die Flüssigkeit wird mehrere Male mit Wasser gewaschen, nachher im Wasserbade destillirt. Endlich wird sie über gebranntem Kalk destillirt, um ihr Wasser und Chlorwasserstoffsäure gänzlich zu entziehen. Die ersten bei der Destillation übergehenden Tropfen müssen bei Seite gesetzt werden. Sie enthalten oft etwas unveränderten Chlorwasserstoffäther, welcher aufgelöst zurückblieb. Das letzte Viertel wird gleichfalls bei Seite gesetzt, da es eine kleine Menge des noch chlorhaltigeren Productes enthalten kann.

Die auf diese Weise gereinigte Flüssigkeit zeigt folgende Charaktere: Sie ist farblos, sehr flüchtig, hat einen der holländischen Flüssigkeit ganz ähnlichen Geruch und einen zugleich süßen und pfefferartigen Geschmack. Ihre Dichtigkeit bei 17° ist 1,174. Sie siedet bei 64°.

Die Analyse dieser Substanz gab mir folgende Resultate:

- I. 0,673 gaben 0,255 Wasser und 0,586 Kohlensäure.
- II. 0,666 gaben 0,252 Wasser und 0,591 Kohlensäure.
- III. 0,667 gaben 0,248 Wasser und 0,598 Kohlensäure.
- IV. 0,612 gaben 0,226 Wasser und 0,538 Kohlensäure.
- V. 0,469, durch gebrannten Kalk zersetzt, gaben 1,252 Chlor-silber.

Hieraus ergibt sich:

	I.	II.	III.	IV.
Wasserstoff	4,21	4,20	4,13	4,10
Kohlenstoff	24,08	24,54	24,79	24,31
Chlor	„	„	„	71,12.

Diese Analysen wurden mit Flüssigkeiten angestellt, welche von verschiedenen Operationen herkamen und zu verschiedenen Zeitpunkten der Destillation gesammelt worden waren. Sie leiten auf die Formel:

8 Atome Wasserstoff	49,92	4,03
4 Atome Kohlenstoff	305,74	24,63
4 Atome Chlor	885,30	71,34
	<hr/>	<hr/>
	1240,96	100,00.

Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther. 197

Die Dichtigkeit ihres Dampfes betrug 3,478 zufolge folgender Zahlen:

Gewicht der Flüssigkeit	0,483
Volumen des Dampfes	143 Cubikcent.
Temperatur des Dampfes	82,6°
Barometerstand	0,757 M.
Gestiegenes Quecksilber	0,018.

Hieraus folgt:

Gewicht des Lître	4,518 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	3,478.

Die Rechnung giebt:

8 Vol. Wasserstoff	0,55040
4 Vol. Kohlenstoff	3,37116
4 Vol. Chlor	9,76132

13,68288

Berechnete Dichtigkeit = $\frac{13,68288}{4}$ = 3,421.

4

Man wird bemerken, dass die holländische Flüssigkeit ganz dieselbe Zusammensetzung und Dichtigkeit des Dampfes besitzt, und doch sind diese Substanzen ganz verschieden, wie sich sogleich aus der Untersuchung ihrer physischen Eigenschaften ergeben wird. Wirklich siedet die holländische Flüssigkeit bei 83°, während die aus der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther entstehende Substanz schon bei 65° siedet. Die Dichtigkeit dieser beiden Flüssigkeiten ist auch bedeutend verschieden.

Diese beiden isomerischen Substanzen unterscheiden sich auf eine auffallende Weise noch mehr durch ihre chemischen Eigenschaften von einander, und einige dieser Eigenschaften werfen ein helles Licht auf ihre Constitution. Dergleichen sind:

1) Die Reaction, welche in Alkohol aufgelöstes Kali auf dieselben äussert.

2) Die Art, wie sie sich beim Erhitzen mit Kalium verhalten.

Giesst man in eine weingeistige Kalialösung etwas von der holländischen Flüssigkeit, so bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag von Chlorkalium, die Flüssigkeit erhitzt sich sehr und es entwickelt sich ein Gas von Knoblauchsgeruch, welches Chloraldehyden $C_4 H_6 Cl_2$ ist.

198 Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther.

Macht man dasselbe mit der durch die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther erhaltenen Flüssigkeit, so bemerkt man nichts, es bildet sich kein Chlorkalium und die Flüssigkeit erhitzt sich nicht. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation und verdünnt das destillirte Product mit Wasser, so erhält man eine Substanz, die mit der ursprünglichen ganz identisch ist.

Wirklich gaben 0,777 0,288 Wasser und 0,689 Kohlen-
säure.

Hieraus ergibt sich:

Wasserstoff	4,12
Kohlenstoff	24,52.

Erhitzt man Kalium in holländischer Flüssigkeit, so entwickelt sich ein Gemenge von Wasserstoff und Chloraldehyden, und das Kalium wandelt sich in Chlorkalium um.

Wenn die durch die Wirkung des Chlors auf Chlorwasserstoffäther entstehende Flüssigkeit mit Kalium erhitzt wird, so destillirt sie ohne alle Veränderung über und das Kalium behält seinen Metallglanz.

Diese Reactionen zeigen deutlich, wie man die Zusammensetzung dieser beiden isomerischen Substanzen betrachten muss.

Die holländische Flüssigkeit ist $C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$.

Die von dem Chlorwasserstoffäther herkommende Flüssigkeit, welche ich einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther (*éther hydrochlorique monochloruré*) nennen will, ist $C_4 H_8 Cl_4$.

Das Verhältniss des Kohlenstoffes zu der Summe des Wasserstoffes und Chlors ist, statt 4 zu 8, wie bei dem ölbildenden Gase und bei den durch die Wirkung des Chlors daraus entstehenden Producten, zu sein, hier 4 zu 12.

Diese Reaction scheint mir auf eine ganz unbestreitbare Weise darzuthun, dass der Chlorwasserstoffäther kein ölbildendes Gas enthält.

Ich habe so eben gesagt, dass der einfachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther durch eine weingeistige Kaliumauflösung nicht verändert werde. Diess ist nicht ganz genau, vielmehr bilden sich immer, zum Wenigsten bei der Destillation, ein geringer Absatz von Chlorkalium und ein klebriges braunes Harz, welches sich bei Behandlung des Rückstandes mit Wasser abscheidet. Es ist mir sehr wahrscheinlich, dass eine geringe

Menge von der Flüssigkeit $C_4 H_8 Cl_4$ durch das Kali in Aldehyd $C_4 H_8 O_2$ umgewandelt und durch Ueberschuss von Kali in Harz umgeändert wird. Der Kalirückstand zeigt den widrigen Geruch, welcher die Kalilösung charakterisirt, durch die eine gewisse Menge Aldehyd zersetzt wurde. Uebrigens ist die Menge von einfachchlorhaltigem Chlorwasserstoffäther, welche sich unter diesen Umständen zersetzt, nur ein sehr geringer Theil der dem Versuche unterworfenen Gesamtmenge.

*Wirkung des Chlors auf den einfachchlorhaltigen
Chlorwasserstoffäther $C_4 H_8 Cl_4$.*

Unter dem Einflusse des zerstreuten Lichtes wirkt das Chlor nicht merklich auf den einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther. Dieses Gas löst sich aber darin in grosser Menge auf und giebt der Flüssigkeit eine sehr starke gelbe Farbe. Bringt man die Flasche, welche die mit Chlor gesättigte Substanz enthält, in die Sonne, so erfolgt augenblicklich eine der lebhaftesten Reactionen, und, wenn man keine Vorsichtsmaassregeln trifft, so wird die Flüssigkeit mit Gewalt aus dem Gefässe geschleudert. Nach Verlauf einiger Minuten ist die Substanz ganz entfärbt, nachdem sie Ströme von Chlorwasserstoffsäure entwickelt hat.

Bringt man eine geringe Menge von einfachchlorhaltigem Chlorwasserstoffäther in eine mit Chlor angefüllte Flasche und setzt letztere nachher dem Sonnenlichte aus, so ist nach sehr kurzer Zeit aller Wasserstoff der Substanz entzogen, und letztere ist in Kohlenstoffperchlorür $C_4 Cl_{12}$ umgewandelt. Die Flüssigkeit $C_4 H_8 Cl_4$ durchläuft, ehe sie sich in Chlorkohlenstoff umwandelt, mehrere intermediäre Zustände, die man isoliren kann, wenn man mit Sorgfalt zu Werke geht und mit einer grossen Menge arbeitet.

Die Bereitung dieser intermediären Producte ist eine schwierige Operation. Sie gründet sich dem Wesen nach darauf, dass diese chlorhaltigen Substanzen um so schwerer vom Chlor angegriffen werden, je mehr sie Wasserstoff verloren haben.

Sechs bis sieben Hundert Gramme einfachchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther werden in ein grosses Fussglass gebracht und mit einer Schicht Wasser bedeckt. Man leitet einen Strom Chlor auf den Boden dieses Glases, das man mit einem kalt ge-

200 Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther.

haltenen Recipienten in Verbindung setzt, welcher bestimmt ist, die Flüssigkeit zu condensiren, welche durch Erhöhung der bei der Reaction erzeugten Temperatur überdestilliren kann. Das Glas wird zuerst an einen weniger hellen Ort gebracht. Die Flüssigkeit sättigt sich ohne Reaction mit Chlor. Wenn das Glas dann an einen hellern Ort gebracht wird, oder selbst in die Sonne, so erfolgt die Reaction und sie äussert sich vorzugsweise auf das weniger chlorhaltige Product. Wenn das Chlor ungefähr zwei Tage gewirkt hat, so destillirt man die Flüssigkeit und fractionirt sie in zwei Theile. Die erste Hälfte wird von Neuem eine gewisse Zeit lang der Wirkung des Chlors unterworfen, nachher mit dem zweiten vereinigt. Das Ganze wird nachher in einer mit einem Thermometer versehenen Retorte destillirt. Das erste und letzte Viertel wird bei Seite gesetzt und das mittlere Product, welches bei einer constanten Temperatur sieden muss, wird besonders gesammelt. Man kann es übrigens in mehrere Theile fractioniren. Auf diese Weise ist man sicherer, die Substanz zu isoliren, welche man in einem Zustande von vollkommener Reinheit zu erhalten sucht.

Die Flaschen, welche die gesuchte Substanz enthalten, werden aufbewahrt. Die andern dienen zur Bereitung der folgenden noch chlorhaltigeren Producte. Sie werden allmählig in das Glas zurückgegossen, um von Neuem mit Chlor behandelt zu werden, indem man mit den am wenigsten chlorhaltigen Producten beginnt.

Die Flüssigkeit, welche sich während der Wirkung des Chlors verflüchtigt, und die sich in dem kalt gehaltenen Recipienten verdichtete, muss zur Bereitung des letzten Productes, des Kohlenstoffperchlorüres, aufbewahrt werden. Diese Flüssigkeit destillirte in einer mehr oder weniger mit Chlor geschwängerten Atmosphäre über, und sie besteht aus Producten von verschiedenem Chlorgehalte.

Die ersten chlorhaltigen Producte werden ziemlich leicht erhalten, aber die Bereitung der letzten bietet weit grössere Schwierigkeiten dar, weil die Menge der der Wirkung des Chlors unterworfenen Flüssigkeit sehr abgenommen hat, was die Abscheidung durch Destillation äusserst schwierig macht. Man ist genöthigt, von Zeit zu Zeit eine Analyse mit der Substanz

Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther. 201

anzustellen, um den gesuchten Grad des Chlorgehaltes nicht zu überschreiten.

Nachdem ich im Allgemeinen das Verfahren angegeben habe, welches ich befolgte, um die verschiedenen Producte abzuscheiden, welche man durch die Wirkung des Chlors auf den einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther erhalten kann, gehe ich zur Beschreibung dieser verschiedenen Substanzen über.

Zweites Product der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther.

Doppeltchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Diese Substanz hat einen Geruch, ähnlich dem des einfach chlorhaltigen Chlorwasserstoffäthers. Ihre Dichtigkeit bei einer Temperatur von 16° ist 1,372. Sie siedet bei 75°.

I. 0,968 gaben 0,208 Wasser und 0,636 Kohlensäure.

II. 0,842 gaben 0,170 Wasser und 0,559 Kohlensäure.

I. 0,496 gaben 1,601 Chlorsilber.

Hieraus ergibt sich:

	I.	II.
Wasserstoff	2,39	2,25
Kohlenstoff	18,17	18,33
Chlor	79,63	„

Diese Analysen leiten auf die Formel $C_4 H_6 Cl_6$, zufolge deren man erhält:

6 Atome Wasserstoff	37,44	2,24
4 Atome Kohlenstoff	305,76	18,30
6 Atome Chlor	1327,92	79,46
	<hr/>	
	1671,12	100,00.

Ein Versuch zur Bestimmung der Dichtigkeit ihres Dampfes gab folgende Resultate:

Gewicht der Flüssigkeit	0,51° Gr.
Volumen des Dampfes	133,1 Cubikcent.
Temperatur	131,3°
Barometerstand	759,5 Millimeter.
Gestiegenes Quecksilber	27,5.

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre	5,883 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	4,53°.

202 Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther.

Die Rechnung giebt:

4 Vol. Kohlenstoff	3,37116
6 Vol. Wasserstoff	0,41280
6 Vol. Chlor	14,64198
	<hr/>
	18,42594

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{18,42594}{4} = 4,606.$$

Wenn das Chlor auf den einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther wirkt, so entzieht es ihm also 2 Atome Wasserstoff, welche durch 2 Atome Chlor ersetzt werden. Das neue Product $C_4 H_6 Cl_6$, welches ich doppeltchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther nennen will, ist wegen seiner Zusammensetzung merkwürdig; denn es verhält sich offenbar zur Essigsäure wie das Chloroform zur Ameisensäure. Ferner ist es mit dem durch die Wirkung des Chlors auf die holländische Flüssigkeit erhaltenen Producte isomerisch, das aber $C_4 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2$ zur Formel hat, wie seine Zersetzung durch Kali zeigt.

Der doppeltchlorhaltige Chlorwasserstoffäther wird durch eine weingeistige Kalialösung kaum verändert, selbst bei der Siedehitze. Nur erst nach mehreren wiederholten Destillationen mit der weingeistigen Kalialösung erhält man eine etwas beträchtliche Menge von Chlorkalium. Der Rückstand aller dieser Destillationen, völlig bis zur Trockne abgedampft, wurde mit Alkohol behandelt. Der grösste Theil des Chlorkaliums wurde abgeschieden. Die weingeistige Flüssigkeit, von Neuem abgedampft und nachher mit Schwefelsäure behandelt, entwickelte einen sehr deutlichen Geruch nach Essigsäure. Der doppeltchlorhaltige Chlorwasserstoffäther giebt daher mit der weingeistigen Kalialösung Essigsäure $C_4 H_6 O_3$. Die über Kali destillirte Flüssigkeit zeigt dieselbe Zusammensetzung wie vor dieser Operation.

Drittes Product.

Dreifachchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Dieses Product gleicht in seinen äussern Charakteren dem einfachchlorhaltigen und dem doppeltchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther. Seine Dichtigkeit bei 17° ist 1,530. Es siedet gegen 102° .

Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther. 203

0,868 gaben 0,097 Wasser und 0,447 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	1,24
Kohlenstoff	14,24.

Die Formel $C_4 H_4 Cl_8$ giebt:

4 Atome Wasserstoff	24,96	1,18
4 Atome Kohlenstoff	305,76	14,55
8 Atome Chlor	1770,64	84,27
	<u>2101,36</u>	<u>100,00</u>

Die Dichtigkeit seines Dampfes war gleich 5,799 zufolge folgender Resultate:

Ueberschuss von dem Gewichte des Dampfes	1,285
Temperatur	18,4 ^o Gr.
Barometerstand	757,0 Millimeter.
Rauminhalt des Ballons	345,5 Cubikcent.
Zurückbleibende Luft	0
Temperatur des Dampfes	145 ^o .

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre	7,532 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	5,799.

Die Rechnung giebt:

4 Vol. Wasserstoff	0,27520
4 Vol. Kohlenstoff	3,37116
8 Vol. Chlor	19,52264
	<u>23,16900</u>

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{23,16900}{4} = 5,792.$$

Die in dem Ballon zurückbleibende Flüssigkeit wurde analysirt: 0,734 gaben 0,116 Wasser und 0,496 Kohlensäure.

Hieraus ergibt sich:

Wasserstoff	1,37
Kohlenstoff	14,68.

Der dreifachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther $C_4 H_4 Cl_8$ entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung der Aepfelsäure $C_4 H_4 O_4$, wie der doppelchlorhaltige Chlorwasserstoffäther der Essigsäure entspricht.

Der dreifachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther giebt, mit der weingeistigen Kalilösung erhitzt, eine gewisse Menge Chlorkalium, ich fand aber bei dieser Reaction nichts Besonderes.

Viertes Product.

Vierfachchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Das vierte Product der Wirkung des Chlors auf Chlorwasserstoffäther muss, wenn wir uns von der Analogie leiten lassen, vierfachchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther $C_4 H_2 Cl_{10}$ sein. Ich konnte ihn nicht rein erhalten, vielmehr enthielt die von mir analysirte Substanz noch eine geringe Menge dreifachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther $C_4 H_4 Cl_8$. Ich unterwarf ihn von Neuem der Wirkung des Chlors, um diese geringe Menge fremdartiger Substanz zu zerstören. Die Operation dauerte aber zu lange, und als ich die Flüssigkeit untersuchte, fand ich nur eine geringe Menge Kohlenstoffperchlorür darin. Man erkennt leicht die Anwesenheit dieses festen Chlorürs, wenn man einen Tropfen der zu untersuchenden Substanz auf eine Glasplatte bringt und durch Blasen die Verdampfung beschleunigt. Es bleibt zuletzt ein weisser Fleck zurück, welcher selbst nach einigen Augenblicken verschwindet.

Die von mir als die reinste betrachtete Flüssigkeit, welche nur eine geringe Menge dreifachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther enthielt, hatte eine Dichtigkeit von 1,644. Ihr Siedpunct war 146° .

1,097 dieser Flüssigkeit gaben 0,077 Wasser und 0,505 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	0,77
Kohlenstoff	12,70.

Die Formel $C_4 H_2 Cl_{10}$ gibt:

2 Atome Wasserstoff	12,48	0,50
4 Atome Kohlenstoff	305,76	12,09
10 Atome Chlor	2213,25	87,41
	<u>2531,49</u>	<u>100,00.</u>

Die Zahlen, welche der Versuch gegeben hat, sind allzuhoch. Ich will sogleich den Grund davon angeben.

Ich bestimmte die Dichtigkeit des Dampfes nach dem Verfahren von Dumas, indem ich eine ziemlich grosse Menge Flüssigkeit anwandte. Die geringe Menge von dreifachchlorhaltigem Chlorwasserstoffäther, welche mit der Flüssigkeit $C_4 H_2 Cl_{10}$ gemeengt war, musste, da er flüchtiger ist, gleich

Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther. 205

im Anfange des Abdampfens mit fortgehen, und der Ballon musste am Ende des Versuches nur noch Dampf von merklich reinem vierfachchlorhaltigem Chlorwasserstoffäther enthalten. Wirklich stimmt die durch diesen Versuch sich ergebende Dichtigkeit genau mit der theoretischen Dichtigkeit überein.

Ueberschuss von dem Gewichte des Dampfes	1,235 Gr.
Temperatur	22°
Barometerstand	760 Millimeter.
Rauminhalt des Ballons	288 Cubikcent.
Zurückbleibende Luft	0
Temperatur	173°

Hieraus ergibt sich:

Gewicht des Litre	9,061 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	6,975.

Die Rechnung giebt:

2 Vol. Wasserstoff	0,13760
4 Vol. Kohlenstoff	3,37116
10 Vol. Chlor	24,40330
	<hr/>
	27,91206

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{27,91206}{4} = 6,972.$$

Die sich in dem Ballon vorfindende Flüssigkeit wurde analysirt und gab vollkommen mit den Zahlen, welche die Formel giebt, übereinstimmende Resultate. Denn

0,796 gaben 0,046 Wasser und 0,350 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	0,64
Kohlenstoff	12,15.

Obgleich ich daher nicht sagen konnte, dass ich den vierfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther im Zustande vollkommener Reinheit erhielt, so glaube ich doch, dass die vorhergehenden Versuche keine Ungewissheit hinsichtlich seines Vorhandenseins lassen.

Der vierfachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther wird durch weingeistige Kaliumlösung leichter angegriffen als die vorigen Producte. Es findet eine Erhöhung der Temperatur beim Zusammenmischen statt, so wie ein Absatz von Chlorkalium. Die überdestillirte Flüssigkeit setzt beim Verdünnen mit Wasser eine ölige Flüssigkeit ab, welche je nach der Zahl der über

206 Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther.

Kali vorgenommenen Destillationen eine veränderliche Zusammensetzung zeigte.

Das Kalium hat in der Kälte keine Wirkung, aber beim Erhitzen erfolgt eine äusserst heftige Explosion und es setzt sich Kohle ab.

Fünftes Product.

Fünffachchlorhaltiger oder überchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Das fünfte und letzte Product der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther, welches nach der in dieser Abhandlung angenommenen Nomenclatur den Namen *fünffachchlorhaltiger* oder *überchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther* erhalten muss, ist der Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$, das Kohlenstoffsäesquichlorür von Faraday.

Laurent hatte bereits bemerkt (*Annales de Chimie et de Physique T. LXIV, S. 328*), dass der Chlorwasserstoffäther, wenn er in einer Flasche dem Sonnenlichte mit einem Ueberschusse von Chlor ausgesetzt wird, sich in Kohlenstoffsäesquichlorür verwandelt. Da diese Substanz auch das letzte Product der Wirkung des Chlors auf das ölbildende Gas ist, so schloss Laurent daraus, dass der Chlorwasserstoffäther selbst ölbildendes Gas enthalte. Dieser Schluss ist nach dem, was wir oben gesehen haben, nicht genau. Der Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$ kann auf einmal durch die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther $C_4 H_{10} Cl_2$ erhalten werden, indem die 10 Atome Wasserstoff durch 10 Atome Chlor ersetzt werden, so wie durch die Wirkung des Chlors auf den Doppelkohlenwasserstoff $C_4 H_8$. Aber in diesem letzten Falle entsteht er aus der Verbindung von 4 Atomen Chlor mit dem durch Substitution von 8 Atomen Chlor an die Stelle von 8 Atomen Wasserstoff gebildeten Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_8$.

Das Kohlenstoffsäesquichlorür $C_4 Cl_{12}$, als von dem ölbildenden Gase abgeleitet betrachtet, kann 4 Atome Chlor in einem von dem der acht andern verschiedenen Zustände enthalten. Und in der That lassen sich diese 4 Atome, welche durch directe Verbindung in die Zusammensetzung eingegangen sind, weit leichter als die andern entziehen, und können sich ohne Substitution abscheiden, wie aus folgendem Versuche erhellt.

Das Kohlensesquichlorür kann mit einer weingeistigen Kalilösung destillirt werden, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden. Bekanntlich verlieren unter denselben Umständen die Producte, welche dieser Verbindung in der Reihe des ölbildenden Gases vorhergehen, Chlorwasserstoffsäure, und werden auf die Molecülärgruppierung des Doppelkohlenwasserstoffes zurückgeführt, da in diesem letzteren Falle das Kali blos Chlorwasserstoffsäure entzieht. Es kommen hierbei zwei Verwandtschaften in's Spiel, die des Wasserstoffes zum Sauerstoff und die des Kaliums zum Chlor, während, wenn der Chlorkohlenstoff mit Kali behandelt wird, das entzogene Chlor den Sauerstoff austreiben müsste.

Wenn man aber mit Schwefelwasserstoff gesättigtes und in Alkohol aufgelöstes Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium mit Kohlenstoffesquichlorür mengt und etwas erwärmt, so erfolgt sogleich eine der lebhaftesten Reactionen. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und Chlorkalium fällt nieder. Es ist angemessen, den Chlorkohlenstoff nur in kleinen Portionen zuzusetzen, sonst erfolgt die Reaction mit solcher Heftigkeit, dass die Flüssigkeit aus der Flasche geworfen wird. Wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat, so destillirt man und verdünnt die bei der Destillation übergegangene weingeistige Flüssigkeit mit Wasser. Es setzt sich sogleich eine farblose Flüssigkeit, die dichter als Wasser ist, ab, die jetzt mit einer neuen Auflösung von schwefelwasserstoffsauerm Kali destillirt werden kann, ohne eine Veränderung zu erleiden. Diese Flüssigkeit ist ganz reiner Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_8$. Wirklich

gaben 0,889 0,473 Kohlensäure
0,478 1,648 Chlorsilber.

Hieraus folgt:

Kohlenstoff	14,71
Chlor	85,06.

Die Zusammensetzung des Chlorkohlenstoffes $C_4 Cl_8$ ist:

Kohlenstoff	14,72
Chlor	85,28

100,00.

Der Rückstand der Destillation, mit Wasser behandelt, giebt Chlorkalium, welches sich auflöst, und eine braune, in Wasser und Alkohol unauflösliche Masse, welche sich bei der Destil-

lation wie mit einer kleinen Menge von Kohle gemengter Schwefel verhält. Die filtrirte Flüssigkeit hat eine dunkelbraune Farbe. Wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure sättigt, so entfärbt sie sich und es setzt sich eine kleine Menge einer braunern Klebrigen äusserst übelriechenden Substanz ab. Ich betrachte dieses Product, welches übrigens in sehr geringer Menge vorhanden ist, als zufällig und aus einer weiter vorgerückten Reaction des Schwefelkaliums entstehend, und ich glaube, man muss annehmen, dass, bei der Reaction des Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums auf den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$, 4 Atome Chlor 4 Atome Schwefel austreiben, welche niederfallen oder sich in dem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium auflösen, wenn es im Ueberschusse vorhanden ist. Die 4 Atome Schwefelwasserstoff, die mit dem Schwefelkalium verbunden waren, entwickeln sich, und der Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$ wird auf den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_8$ reducirt.

Das Schwefelkalium äussert also auf den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$ dieselbe Wirkung, wie das Kali auf die Producte, welche ihm in der Reihe des Doppeltkohlenwasserstoffes vorangehen.

Es ist noch zu bemerken, dass das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium keine Wirkung auf die chlorhaltigen Chlorwasserstoffätherarten äussert, welche dem Kohlenstoffsesquichlorür vorangehen. Man kann sie mit einer weingeistigen Auflösung des Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums destilliren, ohne dass sie die geringste Veränderung erleiden.

Diese Reaction des gesättigten schwefelwasserstoffsauren Kali's auf den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$ ist auch noch in anderer Hinsicht merkwürdig; denn sie giebt uns ein leichtes und schnelles Mittel an die Hand, den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_8$ zu bereiten. Das Verfahren Faraday's, welches darin besteht, dass der Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$ durch Hitze zersetzt wird, giebt niemals ein reines Product. Denn es lässt sich durchaus nicht vermeiden, dass dieses Chlorür, welches sich in einer Atmosphäre von Chlor entwickelt, sich nicht von Neuem in den kälteren Theilen des Apparates mit einer gewissen Menge Chlor verbindet und eine gewisse Menge von Perchlorür wieder erzeugt. Auch gelang es mir bei meinen ersten Untersuchungen über diesen Körper (*Annales de Chimie et de Phys.*

Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther. 209

B. LXX. S. 104) nicht, ihn rein zu erhalten, ungeachtet ich ihn vielemals destillirte.

Der Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_8$ hat bei 20° eine Dichtigkeit von 1,619. Er siedet bei 122° .

Einfachschwefelkalium zersetzt das Kohlenstoffperchlorür auf eine ganz ähnliche Weise, man darf aber von diesem Reagens nur die völlig angemessene Menge anwenden. Wendet man das Einfachschwefelkalium im Ueberschuss an und steigert die Temperatur, so erhält man eine sehr complicirte Reaction, welche neue Producte giebt.

Die Bereitung des Chlorkohlenstoffes $C_4 Cl_{12}$ ist weit bequemer und weniger kostspielig aus Chlorwasserstoffäther als aus Doppelkohlenwasserstoff. In der That ist die Bereitung des ölbildenden Gases immer eine sehr schwer auszuführende Operation. Das Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, welches man dazu anwendet, bläht sich sehr auf; daher muss man in einer sehr geräumigen Retorte arbeiten und hat oft Mühe, sich der Operation zu bemeistern. Sodann entwickelt sich das ölbildende Gas, mit einer grossen Menge von Kohlensäure und schwefliger Säure gemengt, welche man nur durch eine grosse Menge Kalilauge entfernen kann.

Die Bereitung des Chlorwasserstoffäthers geschieht dagegen auf die einfachste und bequemste Weise, indem man ein Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und um das Gas zu reinigen, braucht man dasselbe zuerst nur durch eine Wasser enthaltende Waschflasche, nachher durch eine concentrirte Schwefelsäure enthaltende Flasche gehen zu lassen.

Die Operation ist übrigens äusserst leicht zu leiten; man kann sie so geschwind und langsam, als man will, vor sich gehen lassen, indem man das Feuer unter dem Gemenge von Alkohol und Chlorwasserstoffsäure regulirt. Ich will blos bemerken, dass der Versuch mit Chlorwasserstoffäther nur dann gehörig gelingt, wenn der Apparat in's Sonnenlicht gesetzt wird, und dass er folglich nicht im Winter vorgenommen werden kann, während er mit ölbildendem Gase zu jeder Zeit genügt.

Wiederholt man kurz das Vorhergehende, so sieht man, dass das Chlor, bei seiner Wirkung auf den Chlorwasserstoff-

210 Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther.

äther, ihm Wasserstoff entzieht, welcher sich mit Chlor verbindet, um Chlorwasserstoffsäure zu bilden, und die entzogene Menge von Wasserstoff durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzt. Der Chlorwasserstoffäther kann daher seinen ganzen Wasserstoff verlieren und sich in den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$ umwandeln. Man kann aber alle intermediären Producte isoliren und folgende Reihe erhalten:*)

Chlorwasserstoffäther	$C_4 H_{10} Cl_2$
— einfachchlorhaltiger	$C_4 H_8 Cl_4$
— zweifachchlorhaltiger	$C_4 H_6 Cl_6$
— dreifachchlorhaltiger	$C_4 H_4 Cl_8$
— vierfachchlorhaltiger	$C_4 H_2 Cl_{10}$
— überchlorhaltiger	$C_4 Cl_{12}$.

Jeder Körper stellt 4 Vol. Dampf dar.

Diese Reihe ist ganz verschieden von der, welche die Wirkung des Chlors auf das ölbildende Gas giebt, welche folgende ist:

Öelbildendes Gas	$C_4 H_8$
1stes Product, holländische Flüssigkeit	$C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$
2tes —	$C_4 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2$
3tes —	$C_4 H_2 Cl_6 + H_2 Cl_2$
4tes Kohlenstoffsesquichlorür von Faraday	$C_4 Cl_{12}$.

Es ist aber merkwürdig, dass alle Körper der Reihe des Doppelkohlenwasserstoffes isomerisch sind mit den entsprechenden Körpern der Reihe des Chlorwasserstoffäthers. Die Isomerie ist hier vollständig; denn nicht allein die Elementarzusammensetzung ist dieselbe, sondern auch die Dichtigkeiten des Dampfes sind identisch. Bloss die Anordnung der Atome ist verschieden und die chemischen Reactionen thun den Unterschied klar dar.

Zweiter Theil.

Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes.

Der Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes wird schwerer vom

*) Man kann sich leicht überzeugen, dass der Chlorwasserstoffäther $C_4 H_{10} Cl_2$, ehe er sich in den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$ umwandelt, *vorher* und nach in diese intermediären Producte übergeht. Auch wenn man diese Producte nicht isolirt, ist die Operation äusserst langwierig und mühsam. Man braucht bloss die Flüssigkeit $C_4 H_8 Cl_4$ der Wirkung des Chlors zu unterwerfen und das Product von Zeit zu

Chlor angegriffen als der Chlorwasserstoffäther des Alkohols. Unter dem Einflusse des zerstreuten Lichtes findet durchaus keine Wirkung statt. Im Sonnenlichte erfolgt sie bald; da aber die daraus entstehenden Producte weit flüchtiger sind als die, welche der Chlorwasserstoffäther des Alkohols giebt, so bedarf es besonderer Vorkehrungen, um dieselben zu verdichten, weil ausserdem das Ganze entweicht. Ich bediente mich desselben Apparates, den ich bei den Versuchen mit dem Chlorwasserstoffäther des Alkohols gebraucht hatte, blos mit Ausnahme der Flasche mit drei Tubulaturen, welche den Zweck hat, den grössten Theil des Productes zu verdichten, indem die Gase in einen durch ein Frostgemenge kalt gehaltenen Kolben geleitet wurden. In diesem Kolben verdichtete sich der reinste Theil des Productes. In den beiden Flaschen findet man immer eine beträchtliche Menge noch chlorhaltigeres Product, dessen Bildung zu verhindern mir nur bei den Versuchen mit dem Chlorwasserstoffäther des Alkohols möglich war.*)

Die in dem kalt gehaltenen Kolben gesammelte Flüssigkeit zeigt folgende Charaktere: Sie ist sehr flüchtig, siedet bei $30,5^{\circ}$ hat einen sehr starken Geruch, ähnlich dem der holländischen Flüssigkeit. Ihre Dichtigkeit war bei 18° gleich 1,344.

Die Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 0,743 gaben 0,373 Kohlensäure; das Wasser ging verloren.

II. 0,892 gaben 0,195 Wasser und 0,446 Kohlensäure.

0,516, durchgebrannten Kalk zersetzt, gaben 1,745 Chlorsilber.

Hieraus ergibt sich:	I.	II.
Wasserstoff	„	2,43
Kohlenstoff	13,89	13,80
Chlor	„	83,43.

Zeit zu analysiren. Bei allen diesen Analysen findet man, dass die Atomenmenge des Kohlenstoffes sich zur Summe des Wasserstoffes und Chlors wie 4 zu 12 verhält.

*) Ich sah zuweilen bei diesem Versuche Krystalle des Chlorkohlenstoffes $C_4 Cl_{12}$ an den Wänden des Ballons sich bilden. Dieses Product scheint mir zufällig und entsteht wahrscheinlich aus einer geringen Menge dem käuflichen Holzgeiste vielleicht aus Betrug beigemengtem Alkohols. In dieser Meinung wurde ich dadurch bestärkt, dass ich eine beträchtliche Menge dieses Chlorürs von englischem Holzgeiste erhielt, während der aus der Fabrik von Mollerat mir nur Spuren davon gab.

212 Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther.

Diess giebt die Formel:

4 Atome Wasserstoff	25,0	2,35
2 — Kohlenstoff	152,9	14,38
4 — Chlor	885,2	83,27
	<u>1063,1</u>	<u>100,00.</u>

Die Menge des durch die Analysen gefundenen Kohlenstoffes ist etwas gering; diess hängt aber von der grossen Flüchtigkeit der Substanz ab. Da man genöthigt ist, die die Flüssigkeit enthaltenden Kügelchen offen in die Verbrennungsröhre hineinzubringen, so ist es unmöglich, zu verhindern, dass eine geringe Portion durch Verflüchtigung entweicht, ehe das Kupferoxyd die zur Bewirkung des Verbrennens erforderliche Temperatur erreicht. Um diesen Nachtheil zu vermeiden, stellte ich eine neue Analyse an, indem ich das gewöhnliche Verfahren änderte. Die zu analysirende Flüssigkeit war in einem Kügelchen enthalten, welches in zwei verschlossene Spitzen auslief. Durch eine dieser Spitzen stand das Kügelchen vermittelst einer Cautchukröhre mit der Verbrennungsröhre in Verbindung. Als das Kupferoxyd bis zum Rothglühen erhitzt war, wurde die Spitze des mit der Verbrennungsröhre in Verbindung stehenden Kügelchens abgebrochen, worauf die Flüssigkeit sogleich überzudestilliren anfang; die Operation wurde durch eine dem Kügelchen nahe gebrachte Kohle geleitet.

0,922 dieser Substanz gaben 0,198 Wasser und 0,482 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	2,39
Kohlenstoff	14,44.

Ein zur Bestimmung der Dichtigkeit ihres Dampfes angestellter Versuch gab mir folgende Resultate:

Gewicht der Flüssigkeit	0,496 Gr.
Volumen des Dampfes	159 Cubikcent.
Temperatur des Dampfes	66,7°
Barometerstand	765 Millimeter.
Gestiegenes Quecksilber	13.

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre Dampf	3,917 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	3,012.

Die Rechnung giebt:

2 Vol. Kohlenstoff	1,68558
4 — Wasserstoff	0,27520
4 Chlor	9,76132
	11,72210

Berechnete Dichtigkeit $\frac{11,72210}{4} = 2,93.$

Die mit einer weingeistigen Kalialösung behandelte Flüssigkeit gab nur einen sehr geringen Niederschlag von Chlorcalcium und destillirte fast ganz ohne alle Veränderung über.

Das Chlor äussert daher auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes eine Wirkung, ähnlich der auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols. Zwei Atome Wasserstoff werden entzogen, durch zwei Atome Chlor ersetzt, und es entsteht daraus eine Substanz $C_2 H_4 Cl_4$, welche ich einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther nennen will, und die einer unbekanntem oxydirten Verbindung $C_2 H_4 O_2$ entspricht, die das Aldehyd der Methylenreihe sein würde.

Die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Methylen beschränkt sich nicht darauf, diese beiden Atome Wasserstoff zu substituiren, vielmehr wird die Flüssigkeit $C_2 H_4 Cl_4$ selbst lebhaft vom Chlor angegriffen und giebt zwei sehr merkwürdige Producte, mit denen wir uns jetzt beschäftigen wollen.

Zweites Product der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes.

Doppeltchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Dieses Product erhält man zugleich mit dem vorigen bei der Wirkung des Chlors auf das chlorwasserstoffsäure Methylen, und es verdichtet sich in den ersten Flaschen, weil es weit weniger flüchtig ist als der einfachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther. Man kann selbst den Versuch dergestalt einrichten, dass man fast nur dieses zweite Product erhält. Man braucht blos den Chlorstrom etwas zu beschleunigen und die Recipienten nicht sehr abzukühlen. Auf diese Weise bildet sich der einfachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther nur in geringer Menge und wird von den Gasen fast ganz mit fortgerissen.

214 Regnault, Wirk. d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther.

Wenn man die Flüssigkeit der Destillation unterwirft und die ersten sich entwickelnden Portionen bei Seite setzt, so erhält man eine Substanz, die bei einer constanten Temperatur von 61° siedet und einen Geruch von sich giebt, ähnlich dem aller vorigen Producte. Ihre Dichtigkeit bei einer Temperatur von 17° betrug 1,491.

I. 1,078 gaben 0,090 Wasser und 0,397 Kohlensäure.

II. 0,950 gaben 0,078 Wasser und 0,348 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Kohlenstoff	0,93	0,91
Wasserstoff	10,18	10,13.

Ein Versuch zur Bestimmung der Dichtigkeit ihres Dampfes gab folgende Resultate:

Gewicht der Flüssigkeit	0,770 Gr.
Temperatur des Dampfes	80,4°
Volumen des Dampfes	182 Cubikcent.
Barometerstand	757 Millimeter
Gestiegenes Quecksilber	0

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre Dampf	5,496
Dichtigkeit des Dampfes	4,230.

Die Formel, auf die die vorhergehenden Versuche leiten, ist folgende:

2 Atome Wasserstoff	12,5	0,84
2 — Kohlenstoff	152,9	10,24
6 — Chlor	1327,8	88,92
	<u>1493,2</u>	<u>100,00</u>
2 Vol. Wasserstoff	0,13760	
2 — Kohlenstoff	1,68558	
6 — Chlor	14,64198	
	<u>16,46516</u>	
Dichtigkeit	<u>4</u>	= 4,116.

Nun ist aber diese Formel genau die des Chloroforms. Wenn man ferner bemerkt, dass das Chloroform nach Liebig bei 60,8° siedet und dass seine Dichtigkeit bei einer Temperatur von 18° 1,480 beträgt, während der doppelchlorhaltige Chlorwasserstoffäther bei 17° eine Dichtigkeit von 1,491 hat

und bei 61° siedet, so kann man hinsichtlich der Identität dieser beiden Substanzen keinen Zweifel mehr hegen.

Das Chloroform gehört daher zur Methylenreihe und entsteht aus dem Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes auf eine sehr einfache Weise durch Substitution von 4 Atomen Chlor an die Stelle von 4 Atomen Wasserstoff.

Bekanntlich wird das Chloroform $C_2 H_2 Cl_6$ durch längere Wirkung des Kali's in Ameisensäure $C_2 H_2 O_3$ umgewandelt, indem die 6 Atome Chlor durch ihr Aequivalent Sauerstoff ersetzt werden.

Lässt man den Dampf von Chloroform in eine erwärmte Röhre gehen, so zersetzt er sich, es entwickelt sich ein Gemenge von Chlor und Chlorwasserstoffsäure, es setzt sich Kohle ab und man findet nach dem Versuche in dem vordern Theile der Röhre und in dem Recipienten kleine nadelförmige Krystalle des Chlorkohlenstoffes von Julia.

Drittes Product der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes.

Ueberchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Das Chlor greift auch das Chloroform an und entzieht ihm Wasserstoff. Jedoch erfolgt die Reaction selbst im Sonnenlichte ziemlich schwierig. Die angemessenste Verfahrungsart ist, das Chloroform in eine mit ihrem Recipienten verbundene Tubulatretorte zu bringen und durch den Tubulus in die Flüssigkeit einen Chlorstrom zu leiten. Die Retorte wird mit einigen Kohlen erhitzt, um die Reaction zu erleichtern, und die Flüssigkeit in dem Chlorstrom mehrere Male nach einander destillirt, bis keine Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure mehr erfolgt. Uebrigens ist es angemessen, den Apparat in's Sonnenlicht zu bringen. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Quecksilber geschüttelt, um ihr das aufgelöste Chlor zu entziehen, nachher destillirt.

Das neue Product hat nicht mehr den angenehmen Geruch der vorigen. Sein Geruch nähert sich mehr dem des Kohlenstoffsesquichlorürs von Faraday. Seine Dichtigkeit betrug 1,599. Es siedet bei 78°.

I. 1,131 gaben 0,005 Wasser und 0,319 Kohlensäure.

II. 0,887 gaben 0,004 Wasser und 0,252 Kohlensäure.

216 Regnault, Wirk.d. Chlors a. Chlorwasserstoffäther.

Die geringe Menge Wasser gebürt offenbar nicht zur Substanz.
Hieraus folgt:

	I.	II.
Kohlenstoff	7,80	7,86.

Es ist daher ein neuer Chlorkohlenstoff, dessen Formel folgende ist:

2 Atome Kohlenstoff	152,88	7,95
8 — Chlor	1770,56	92,05
	<hr/>	<hr/>
	1923,44	100,00.

Es wurden zwei Versuche angestellt zur Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes; der eine nach der Methode von Gay - Lussac, der andere nach Dumas's Verfahren. Sie gaben folgende Resultate:

I. Gewicht der Flüssigkeit	0,596 Gr.
Volumen des Dampfes	128 Cubikcent.
Temperatur des Dampfes	110,1°
Barometerstand	761 Millimeter.
Gestiegenes Quecksilber	33.

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre Dampf	6,812 Gr.
Dichtigkeit	5,245.

II. Ueberschuss des Gewichtes des Dampfes	1,167 Gr.
Temperatur	17°
Barometerstand	761 Millimeter
Rauminhalt des Ballons	294 Cubikcent.
Zurückbleibende Luft	0
Temperatur des Dampfes	100°.

Hieraus ergibt sich;

Gewicht des Litre	7,040 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	5,415.

Die Rechnung giebt:

2 Vol. Kohlenstoff	1,68558
8 — Chlor	19,52264

$$\text{Dichtigkeit} = \frac{21,20822}{4} = 5,302.$$

Der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$ destillirt mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoff - Schwefelkalium ohne alle Veränderung über. Er verwandelt sich in diesem Falle nicht, wie der ihm

analoge Körper $C_4 Cl_{12}$ in der Alkoholreihe in ein dem Methylen $C_2 H_4$ entsprechendes Chlorür $C_2 Cl_4$ um.

Der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$ erleidet durch die Wirkung der Hitze eine merkwürdige Zersetzung, wodurch er einen Theil seines Chlors verliert und mehrere Chlorkohlenstoffe erzeugt, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur, bei der die Zersetzung stattfand, verschieden ist.

Wenn die Röhre, durch welche der Dampf des Chlorkohlenstoffes $C_2 Cl_8$ geht, bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt ist, so erhält man hauptsächlich den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_8$. In der That wurde, nachdem eine gewisse Menge des Chlorkohlenstoffes $C_2 Cl_8$ durch eine mit Glasstücken angefüllte und bis zum Rothglühen erhitzte Röhre dreimal nach einander geleitet worden war, die erhaltene Flüssigkeit über Quecksilber destillirt, um das aufgelöste Chlor abzuscheiden, und zeigte folgende Zusammensetzung:

1,012 gaben 0,518 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Kohlenstoff 14,15.

Ein Versuch zur Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes nach dem Verfahren von Gay - Lussac gab die Zahl 5,58 als seine Dichtigkeit.

Die vorhergehenden Zahlen nähern sich allzusehr denen, die dem Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_8$ zukommen, um daran zweifeln zu können, dass die analysirte Substanz nicht schon gebildet sei.

Ist die Temperatur der Röhre höher, so erhält man kleine seidenartige Krystalle des Chlorkohlenstoffes von Julin CCl .

Indem ich die Röhre bei Dunkelrothglühhitze erhielt, glaubte ich zu bemerken, dass der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$ sich in den Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_6$, welcher mit Faraday's Kohlenstoffperchlorür isomerisch ist, aber eine halb so grosse, 4,082 betragende Dichtigkeit des Dampfes besitzt, umwandle. Unglücklicher Weise wurde der Versuch mit einer zu geringen Substanz angestellt, als dass ich die Reaction hätte hinreichend studiren können, und die zu weit vorgerückte Jahreszeit gestattete nicht, mir eine neue Menge Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$ zu verschaffen, dessen Bereitung ein starkes Sonnenlicht erfordert.

Das Chlor giebt mit dem Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes Substanzen, analog denen, welche es mit dem Chlorwasserstoffäther des Alkohols erzeugt. Es entzieht allmählig den Wasserstoff, den es durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzt. Diess giebt folgende Reihe von abgeleiteten Producten:

Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes	$C_2 H_6 Cl_2$
— einfachechlorhaltiger	$C_2 H_4 Cl_2$
— doppelchlorhaltiger	(Chloroform) $C_2 H_2 Cl_6$
— überchlorhaltiger	$C_2 Cl_8$.

Diese Producte geben bei der Behandlung mit einer weingeistigen Kalialösung keine Chlorwasserstoffsäure. Bei einem lange fortgesetzten Sieden mit starkem Alkohol werden sie verändert. In diesem Falle aber erleiden sie eine völlige Zersetzung, indem der Sauerstoff des Kali's die Stelle des Chlors einnimmt, welches mit dem Kalium in Verbindung getreten ist. Diess geschieht vorzüglich mit dem Chloroform, welches sich in diesem Falle in Ameisensäure umwandelt.

(Schluss folgt.)

XXXV.

Ueber ätherisches Senföl.

Von

C. LOEWIG und S. WEIDMANN.

Im 18. Bd. S. 127 dieses Journals haben wir mitgetheilt, dass das ätherische Senföl sauerstofffrei sei und dass der in demselben vorkommende Schwefel durch Salpetersäure nicht vollständig in Schwefelsäure verwandelt werden könne. Das vollständig gereinigte Senföl gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate.

1) 0,661 Gr. gaben beim Verbrennen mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Baryt 1,468 Gr. schwefelsauren Baryt = 0,2836 oder 30,65 % Schwefel.

2) 0,671 Gr. gaben 1,560 schwefelsauren Baryt = 0,2152 = 32,07 % Schwefel.

3) 0,512 Gr. gaben 1,212 schwefelsauren Baryt = 0,1672 = 32,66 % Schwefel.