Temp.	Coëfficient	Temp.	Coëfficient	Temp.	Coëfficient
0°	0,0946	9°	0,0678	18°	0,0513
1	0,0911	10	0,0655	19	0,0501
2	0,0877	11	0,0633	20	0,0490
3	0,0845	12	0,0612	21	0,0480
4	0,0814	13	0,0595	22	0,0473
5	0,0785	14	0,0574	23	0,0465
6	0,0756	15	0,0557	24	0,0459
7	0,0729	16	0,0541		
8	0,0703	17	0,0536		

Die gefundenen Werthe stimmen sehr nahe mit den für Methyl in Bunsen's gasometrischen Methoden angegebenen Zahlen überein. Die Curven, welche die Coëfficienten beider Gase darstellen, sind nämlich, wie Fig. 3 der Tafel I zeigt, nahezu parallel und nur wenig von einander verschieden. Da Aethylwasserstoff C_4H_6 und Methyl C_2H_3 polymer sind, so liegt der Gedanke nahe, daß die beobachtete Beziehung keine zufällige, sondern eine durch die chemische Constitution beider Gase bedingte sein könnte. Es würde daher nicht ohne Interesse sein, zu untersuchen, ob nicht auch Aethyl und Butylwasserstoff, die ebenfalls polymer sind, ein ähnliches Verhalten zeigen.

Ueber die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf verschiedene Chlorverbindungen ;

von *M. Berthelot**).

Die Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf organische Chlorverbindungen war bisher wesentlich als der Einwirkung wässriger Kalilösung ähnlich betrachtet worden, und die Vortheile, welche die Anwendung der ersteren Lösung bot, wurden lediglich der gleichzeitigen Berührung des

*) Ann. chim. phys. [3] LIV, 87.

Kali's und der Chlorverbindung innerhalb eines und desselben Lösungsmittels zugeschrieben; unter diesen begünstigenden Umständen kann die Chlorverbindung leichter ihren Gehalt an Chlor ganz oder theilweise abgeben:

oder auch ihn gegen Sauerstoff austauschen:

ohne dafs der Alkohol an der Zersetzung Theil zu nehmen scheint.

Der Vorgang erfolgt indessen nicht immer in dieser Weise, und in vielen Fällen läfst sich nachweisen, dafs der Alkohol selbst an der Zersetzung Theil nimmt; bald verbindet er sich im Entstehungszustand, bald erleidet er vollständige Zersetzung.

Ich habe in dieser Beziehung gezeigt *), dafs die Umwandlung des Bromäthyls zu gewöhnlichem Aether, bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung, keineswegs einfach auf dem Austausch von Sauerstoff gegen Brom beruht, wie diefs die Gleichung $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br} + \text{KO} = \text{C}_4\text{H}_5\text{O} + \text{KBr}$ ausdrücken würde, sondern dafs hierbei der Alkohol direct an der Aetherbildung Theil nimmt. Es ist die Menge des sich hierbei bildenden Aethers doppelt so grofs, als sie nach der eben angegebenen Gleichung sein sollte. Wendet man statt des Alkohols Glycerin oder Mannit an, so erhält man eigenthümliche Verbindungen.

Bei der Untersuchung, wie eine alkoholische Kalilösung auf mehrere an Chlor reiche Verbindungen einwirkt, habe ich einige Erscheinungen beobachtet, bei welchen es sich in noch entschiedenerer Weise zeigt, dafs der Alkohol an der Zersetzung Theil nimmt; denn bei dem Erhitzen von

*) Diese Annalen XCH, 351.

Alkohol mit Kali und solchen Substanzen auf 100° bildet sich Aethylengas.

Erhitzt man z. B. in zugeschmolzenen Röhren eine Mischung von Kali, Alkohol und Zweifach-Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 oder Chloroform C_2HCl_3 eine Woche lang auf 100° , so bildet sich eine gewisse Menge reines Aethylengas.

Diese letztere Beobachtung steht mit einem Versuch von Hermann*) in Einklang, bei welchem Bromoform bei der Zersetzung durch alkoholische Kalilösung eine Mischung von Aethylengas und Kohlenoxyd ergab; nur konnte unter den Umständen, unter welchen ich den Versuch anstellte, die Bildung von Kohlenoxyd nicht beobachtet werden, da während der Dauer des Versuchs dieses Gas durch eine wässrige oder alkoholische Kalilösung absorbirt und zu Ameisensäure umgewandelt wird. Die Gegenwart von Alkohol beschleunigt diese Umwandlung.

Die Zersetzung des Alkohols bei Einwirkung von Kali und der Chlorverbindung bei einer so niedrigen Temperatur wie 100° und die Bildung von Aethylengas unter diesen Umständen sind äußerst bemerkenswerthe Erscheinungen. Sie beruhen nicht auf einer directen Einwirkung des Kali's auf den Alkohol, denn diese beiden Substanzen können mit einander mehrere Stunden lang selbst auf 200° erhitzt werden, ohne daß sie gegenseitig einwirken. Man könnte vielleicht diese Bildung von Aethylengas mit der Unbeständigkeit gewisser complicirterer, dem Diäthylin und dem Aethylmannit analoger Verbindungen in Zusammenhang bringen, welche sich aus dem Alkohol und den von der Chlorverbindung sich ableitenden sauerstoffhaltigen Verbindungen zu bilden streben; aber ich sehe nicht ein, wie sich diese Erklärungsweise auf die folgenden Thatsachen anwenden liefse.

*) Diese Annalen XCV, 211.

Erhitzt man eine alkoholische Kalilösung mit Anderthalb-Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 oder Einfach-Chlorkohlenstoff C_4Cl_4 in zugeschmolzenen Röhren eine Woche lang auf 100^0 , so bildet sich eine Mischung von Aethylengas C_4H_4 und Wasserstoffgas.

Die Bildung dieser beiden Gase, und namentlich die des letzteren, bezeugt, daß hier tiefer gehende und complicirtere Zersetzungen vor sich gehen als man es bezüglich der Einwirkung einer chlorhaltigen Verbindung auf alkoholische Kalilösung glauben sollte. Diese tief gehenden Zersetzungen werden auch noch durch andere Erscheinungen nachgewiesen.

In der That bildet sich nicht nur unter jenen Umständen aus Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 Kohlensäure C_2O_4 , aus Chloroform C_2HCl_3 Ameisensäure C_2HO_3 , HO , aus Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 Oxalsäure C_4O_6 , $2 HO$, es bilden sich mit andern Worten nicht nur einfachere und stabile Körper durch Substitution von Sauerstoff an die Stelle des Chlors, sondern zugleich entstehen auch verschiedene flüssige Producte und hauptsächlich unlösliche humusartige Substanzen, die den bei der Einwirkung von Alkalien auf Glucose sich bildenden ähnlich sind*). Diese Substanzen scheinen aus sehr sauerstoffreichen, dem Glycerin und den Zuckerarten analogen Körpern zu entstehen, welche sich bei der Substitution des Chlors durch Sauerstoff zu bilden streben und im Entstehungszustand eine Zersetzung durch das Kali erleiden.

*) Die aus dem Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 entstandene Substanz ergab, mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgewaschen und dann im leeren Raume getrocknet, 52,2 pC. C, 4,8 H, 12,2 Cl, 6,8 Asche. Die aus dem Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 entstandene enthielt 38,5 pC. C, 5,5 H, 4,0 Cl, 21,7 Asche.