Vergnügen einen höheren Preis bezahlten, wenn sie eine genügende Garantie für die Güte des Chloroforms hätten.

Th. Husemann.

Ueber das Chloroform.

Von Dr. C. Schacht in Berlin.

Nach dem Erscheinen der vortrefflichen Arbeiten von Biltz und Maisch über die Zersetzung des Chloroforms durch das Licht möchte man die folgenden Notizen fast für überflüssig halten. Einen Nutzen kann jedoch der folgende Nachtrag zu meiner früheren Arbeit über Chloroform haben, nemlich den, dass die Herren Fabrikanten durch die Aufmerksamkeit, welche man ihren Fabrikaten angedeihen lässt, sich bemühen, diese stets von bester Beschaffenheit zu liefern. Ich habe im vergangenen Sommer Chloroform aus verschiedenen Fabriken untersucht und gebe hier ein Referat über meine Beobachtungen:

L. Von Herrn Collegen Marggraff wurden mir am 26/3. 1868 in blauer Flasche circa $1\frac{1}{2}$ Pfunde eines zersetzten Chloroforms übergeben, welches demselben von Gehe und Comp. zur Untersuchung überlassen worden war. Der die Flasche schliessende Kork war stark angegriffen. Beim Oeffnen derselben zeigten sich weisse Nebel, der Geruch nach Chlorkohlenoxyd trat scharf hervor.

Das spec. Gewicht dieses zersetzten Chloroforms war bei 18°C . 1,4950. Jodkaliumstärkekleisterpapier wurde in kürzester Zeit sehr stark gebläut. Mit Quecksilber geschüttelt wurde dieses sofort stark angegriffen; das mit dem vom Quecksilber abfiltrirten Chloroform geschüttelte Wasser gab mit Silbernitratlösung eine starke Reaction auf Chlorwasserstoffsäure. Ferner war das vorliegende Chloroform frei von Alkohol und hatte den constanten Siedepunkt von 62°C . Von diesem Chloroform wurde 1 Pfund am 8/4. 68 dem Lichte ausgesetzt, um in Erfahrung zu bringen, ob monatelanges Einwirken

des Lichtes vielleicht die Bildung von Aethylenchlorür, welches Bartscher (Berl. Klin. Wochenschrift 33, 1867) in einem zersetzten Chloroform nachgewiesen haben will, nach der Formel $4(\text{CHCl}_3) = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_6 + 2\text{Cl}$ vor sich gehen lässt. Am 25/8. d. J. untersuchte ich nach fast fünfmonatlicher Einwirkung des Lichtes dasselbe Chloroform wieder und fand es unverändert.

Ein Gemisch von 50 Grmm. Chloroform von 1,4885 spec. Gew. bei $16,5^\circ\text{C}$ und von 5 Grmm. Aethylenchlorür von 1,3250 bei $16,5^\circ\text{C}$. zeigte natürlicherweise während der ganzen Destillation keinen constanten Siedepunkt. $\frac{3}{4}$ Pfund des einer fünfmonatlichen Einwirkung ausgesetzten Chloroforms wurden acht Tage lang mit trockenem Kalihydrat unter öfterem Umschütteln behandelt und dann abdestillirt. Das Destillat hatte bei $18,5^\circ\text{C}$. ein spec. Gew. von 1,4940, war frei von Alkohol, indifferent gegen Silbernitratlösung und zeigte den constanten Siedepunkt von 62°C . Ein Theil dieses restaurirten Chloroforms wurde mit soviel absolutem Alkohol versetzt, dass das spec. Gew. bei $20,5^\circ\text{C}$. 1,480 war. Ein anderer Theil des restaurirten Chloroforms blieb unvermischt. Beide wurden am 15/4. 68 dem Lichte ausgesetzt und am 29/4. 68 wieder untersucht. Der mit Alkohol vermischte Theil gab mit Jodkaliumstärkekleisterpapier und mit Silbernitratlösung nur schwache Reactionen, während der unvermischte wieder vollständig in Zersetzung begriffen war und die stärksten Reactionen gab. Nach der Untersuchung wurde der mit Alkohol vermischte Theil wieder dem Lichte ausgesetzt und am 14/5. 68 nochmals untersucht. Die Reactionen hatten an Stärke zugenommen.

II. Die zweite von mir während dieses Sommers untersuchte Sorte Chloroform stammte aus der Fabrik von C. Erdmann in Leipzig und hatte bei $16,5^\circ\text{C}$. ein spec. Gewicht von 1,4885. Dieses Chloroform enthielt Alkohol, welcher sowohl mit Kalibichromat und Schwefelsäure als auch mit Fuchsin nachgewiesen wurde. Gegen Silbernitratlösung war es indifferent. 100 Grmm. dieses alkoholhaltigen Chloroforms wurden in einer weissen Flasche, welche nur zu $\frac{2}{3}$ hier-

durch gefüllt war, am 7/4. 68. dem Lichte ausgesetzt. Am 15/4. untersucht, zeigte sich dieses Chloroform noch unverändert; am 29/4. nochmals untersucht, gab dasselbe deutliche Reactionen mit Jodkaliumstärkekleisterpapier und mit Silbernitratlösung.

Am 3. Mai dieses Jahres trat entschieden warme Witterung ein, in Folge deren das am 5/5. wieder untersuchte Chloroform sofort stärkere Reactionen auf freies Chlor und Chlorwasserstoff zeigte. Dieses in Zersetzung begriffene alkoholhaltige Chloroform wurde mit Natrium behandelt und nach 48stündiger Einwirkung über Natrium abdestillirt. Das Destillat hatte bei $17,5^{\circ}\text{C}$. ein spec. Gew. von 1,4930 und war vollständig indifferent gegen Silbernitrat. 60 Grmm. dieses restaurirten Chloroforms wurden am 7/5. wieder dem Lichte ausgesetzt. Am 14/5. nochmals untersucht, zeigte es sich wieder stark in Zersetzung begriffen.

III. Chloroform aus der Fabrik von H. Heuer in Cotta bei Dresden hatte bei 22°C . ein spec. Gew. von 1,4780, war indifferent gegen Silbernitratlösung und enthielt Alkohol. 75 Grmm. dieses Chloroforms wurden am 14/5. 68. dem Lichte ausgesetzt. Am 15/5, 16/5, 19/5, 23/5 und 27/5 erschien es noch unverändert.

Am 3/6. zeigten sich die ersten Zersetzungserscheinungen. Am 10/6. gab dieses Chloroform schon sehr starke Reactionen auf freies Chlor und Chlorwasserstoff. Am 7/7. und schliesslich am 4/9. mit Jodkaliumlösung nach Biltz untersucht wurde freies Chlor in sehr anschaulicher Weise nachgewiesen.

IV. Schliesslich habe ich im August dieses Jahres Versuche über die Einwirkung von Chlorkalk auf reinen Amylalkohol von 132°C . Siedepunkt angestellt. 120 Th. Chlorkalk, 200 Th. Wasser und 30 Th. Amylalkohol liess ich auf einander einwirken, nachdem der Chlorkalk mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt, darauf mit dem Amylalkohol innig gemengt und schliesslich mit dem Reste des Wassers in einen Kolben gespült war. Eine Einwirkung fand statt, nachdem das Gemisch circa eine halbe Stunde auf dem

kochenden Wasserbade gestanden hatte. Das erhaltene Destillat wurde nach Entfernung der wässrigen Schicht 48 Stunden lang mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und dann über CaCl rectificirt. Der grösste Theil des Destillats ging zwischen $121 - 123^{\circ}\text{C.}$ über. Die zweite Destillation ergab, dass reiner Amylalkohol vorlag. Die oben erwähnte Einwirkung rührt also von dem Gehalt des Chlorkalks an Aetzkalk her.

Das Resultat dieses Versuches stimmt also mit dem von J. Maisch erhaltenen überein. Auch Biltz ist der Ansicht, dass ein Gehalt des zur Darstellung des Chloroforms benutzten Alkohols an Fuselöl keine Einwirkung auf die Qualität des erhaltenen Chloroforms hervorbringt.

V. Bringt man ein in Zersetzung begriffenes Chloroform, welches Chlor und Chlorwasserstoff ausstösst und stark nach Chlorkohlenoxyd riecht, in eine Flasche, welche nur einige Tropfen Wasser enthält, so ist nach einmaligem Umschütteln jeder Geruch nach Chlorkohlenoxyd und es sind auch die weissen Nebel vollständig verschwunden. Das Chlorkohlenoxyd ist sofort durch das Wasser in Kohlensäure und Chlorwasserstoff zersetzt worden nach der Gleichung $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$ und ein anderer Theil des Wassers hat sämmtliches schon vorhandenes und noch entstandenes Chlorwasserstoffgas absorbirt. Die jetzt auf dem Chloroform schwimmenden Wassertropfen enthalten nun das Chlor und den Chlorwasserstoff. Bringt man nämlich vermittelst eines Löschpapierstabes nur eine Spur von den oben aufschwimmenden wässrigen Tropfen in eine Jodkaliumlösung von der Concentration, wie Biltz dieselbe angiebt, so beobachtet man sowohl eine Jodausscheidung, als auch eine Bläuung des eingetauchten Papierstabes. Das Chloroform selbst bringt mit Jodkaliumlösung zusammengebracht keine Ausscheidung von Jod hervor. Aus diesem kleinen Versuche geht deutlich hervor, dass eine grosse Menge Chloroform durch einen kleinen zersetzten Theil desselben für die Anwendung zur Inhalation vollständig unbrauchbar gemacht wird. Entfernt man die Wassertropfen durch Behandeln des

Chloroforms mit Chlorcalcium, so erhält man ein Destillat, welches nach kurzer Zeit wieder Chlorwasserstoff exhalirt und auch nach COCl_2 riecht.

Berlin, den 29. September 1868.

C. Schacht.

Neue Darstellung des Acetylens.

Von Dr. H. Böhnke-Reich.

Das Acetylen C^4H^2 ist ein im nahen Verhältnisse zum Aethylen C^4H^4 stehender Kohlenwasserstoff und lässt sich zugleich als das Radical eines zweiatomigen Alkohols $\left. \begin{matrix} \text{C}^4\text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^4$ betrachten, der übrigens bis jetzt nicht genauer bekannt ist. Es ist ein farbloses Gas von charakteristischem, widrigen Geruch, von 0,92 spec. Gewicht, nicht coërcibel, etwas löslich in Wasser, brennt mit leuchtender, russender Flamme. Am meisten ist es durch die Eigenschaft gekennzeichnet, dass es von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung reichlich absorbirt wird unter Bildung eines rothen Niederschlages von Acetylenkupfer mit Kupferoxydul ($\text{C}^4\text{HCu}^2 + n\text{Cu}^2\text{O}$), welcher beim Erwärmen auf 120° explodirt und beim Uebergiessen mit Salzsäure reines Acetylgas entwickelt. Es lässt sich auf diese Weise das Acetylen von andern Gasen trennen und rein darstellen.

Direct entsteht Acetylen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, wenn der elektrische Flammenbogen aus Kohlenspitzen in einem Strome reinen Wasserstoffgases erzeugt wird; — ferner bildet sich Acetylen, wenn kräftige Funken eines Inductionsapparates durch Sumpfgas gehen: $2\text{C}^2\text{H}^4 = \text{C}^4\text{H}^2 + 6\text{H}$; — wenn organische Körper (Elayl- und Sumpfgas, Aether, Alkohol) einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden; es findet sich daher in kleiner Menge im Leuchtgase; — wenn die schwarze bei Bereitung des Kaliums aus Weinstein und Kohle entstehende Masse mit Wasser zusammengebracht wird. Kohlenstoffcalcium zerfällt mit Wasser in Acetylen und Kalkhydrat.