XIII.

Notiz über das Chloroform.

Von

Soubeiran und *Mialhe*.*(Journ. de pharm. et de chim. XVI, 5.)*

Man verkauft im Handel unter dem Namen *Chloroform* zwei Produkte, die, obgleich auf verschiedene Weise dargestellt, doch als identisch betrachtet und demzufolge einander substituirt werden. Nichtsdestoweniger zeigen diese beiden Flüssigkeiten beträchtliche Verschiedenheiten; die eine derselben, die durch die Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf Alkohol entsteht, besitzt alle Eigenschaften des Chloroforms, wie sie der eine von uns angegeben hat; wir wollen diese Flüssigkeit *normales Chloroform* nennen. Die andere, die durch die Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf Holzgeist entstanden ist, unterscheidet sich wesentlich von der ersteren; wir glaubten daher, um die Ursache dieses Unterschieds zu erforschen, eine vergleichende Untersuchung dieser Flüssigkeiten anstellen zu müssen.

Das aus dem Holzgeist erhaltene Chloroform, das wir vor der Hand *Methyl-Chloroform* nennen wollen, besitzt zwar scheinbar alle physikalischen Eigenschaften des normalen Chloroforms, zeigt aber einen von diesem durchaus verschiedenen, nicht lieblichen, sondern brenzlichen und widrigen Geruch. Sein specifisches Gewicht ist geringer, als das des gewöhnlichen Chloroforms: während die Dichtigkeit des letztern 1,496 beträgt, ist die des erstern 1,413. Sein Siedepunkt scheint ebenfalls niedriger zu sein. Das Einathmen endlich des Methyl-Chloroforms bewirkt ein allgemeines Unwohlsein, das sich vorzüglich durch Schwere des Kopfes, anhaltende Uebelkeit und zuweilen durch Erbrechen äussert. Diese Unterschiede machten in uns den Gedanken rege, dass beide Flüssigkeiten nicht gleich zusammengesetzt, oder dass die Eigenschaften der einen durch irgend eine beigemengte fremde Substanz maskirt sein möchten.

Nach der ersteren Hypothese konnte man glauben, dass das Chloroform, das nicht demselben chemischen Typus wie der Alkohol angehört, und das durch die energische Einwirkung des unterchlorigsauren Kalkes entsteht, je nach dem man Alkohol

oder Holzgeist angewendet hat, nicht ein und derselbe Körper sei. Es könnte der Fall sein, dass der Unterschied von einer mehr oder minder starken Condensation des Methyls herrührte, das man in beiden Arten des Chloroforms annimmt. Deshalb analysirten wir diese Produkte und führen die Resultate der Analyse weiter unten an. Die zweite Hypothese setzt die Identität beider, aus dem Alkohol und aus dem Holzgeist gebildeten Flüssigkeiten voraus. Die Differenz würde in diesem Falle von einem fremden Körper herrühren. Diese Ansicht war die bei weitem begründetere. In der That, als wir das Methyl-Chloroform durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium zu rectificiren suchten, fanden wir, dass das als Rückstand im Wasserbade zurückbleibende Salz, eine gewisse Menge eines eigenthümlichen Oeles beigemengt enthielt, welches durch Waschen mit Wasser isolirt werden konnte. Durch wiederholte Rectificationen erhielten wir eine ansehnliche Menge dieses Oeles, dessen Quantität zuweilen 30 Grm. in 500 Grm. des käuflichen Chloroforms beträgt.

Dieser neue Körper ist flüssig und von öartiger Consistenz. Anfänglich gelb, wird derselbe durch einfaches Rectificiren farblos. Er ist von brenzlichem, ganz eigenthümlichem Geruche, der die Ursache des eigenthümlichen Geruches des Methyl-Chloroforms ist. Er ist leichter als Wasser. Dieser Körper beginnt bei 85° überzudestilliren, der Siedepunkt steigt aber bis auf 133° Dieses Steigen der Temperatur deutete auf ein Gemenge von mehreren Verbindungen. Dieses ungleichartige Oel lässt sich leicht entzünden und brennt mit heller, russender Flamme. Die Gegenwart des Chlors unter den Verbrennungsprodukten zeigt an, dass das Chlor ein constituirender Bestandtheil dieser Verbindung sei.

Ogleich das Chloroform, das uns dieses Oel gegeben hatte, mehreremale rectificirt worden war, zeigte dasselbe doch immer noch den characteristisch brenzlichen Geruch. Wir suchten deshalb nach irgend einer chemischen Reaction, die ohne Einwirkung auf das Chloroform, doch das darin enthaltene Oel abschied oder zerstörte. Nach einigen Versuchen zeigte sich die Schwefelsäure als zu diesem Zwecke passend; dieselbe bewirkte in dem noch unreinen Chloroform eine rothbraune Färbung, die um so intensiver ist, je mehr von dem Oel in dem Gemenge

war. Die Färbung rührt von der Verkohlung und Zerstörung des Oeles her, so dass bei Destillation des unreinen Chloroforms mit einer gewissen Menge concentrirter Schwefelsäure ein Produkt erhalten wurde, das durchaus keinen brenzlichen Geruch mehr zeigte.

Dieses so gereinigte Chloroform wurde analysirt und seine Eigenschaften mit denen des normalen Chloroforms verglichen.

Die Analyse, der Siedepunkt, das specifische Gewicht im flüssigen und dampfförmigen Zustande stimmten vollkommen mit einander überein und wir fanden, dass nur eine einzige Art von Chloroform existirt, und dass das aus dem Holzgeist entstandene sich in keiner Beziehung von dem mit Alkohol bereiteten unterscheidet, wenn das erwähnte Oel vollständig abgeschieden worden ist. Es muss jedoch bemerkt werden, dass eine vollständige Abscheidung dieses Oeles nicht ausgeführt werden konnte; die Gegenwart desselben zeigte sich besonders bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes. Nach vollendeter Destillation zeigte die Retorte deutlich den charakteristischen Geruch dieses Oeles. Die letzten Spuren des Körpers widerstehen selbst der längeren Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure und lassen sich nicht entfernen.

Nachdem bewiesen war, dass nur die Gegenwart eines chlorhaltigen Oeles in dem mit Holzgeist dargestellten Chloroform die Verschiedenheit von den andern, mittelst Alkohol erzeugten, bewirkte, untersuchten wir, ob sich nicht auch bei der letztern Art ein ähnliches Oel erzeuge. Der Versuch bestätigte unsere Vermuthungen. Das rohe Chloroform wurde Anfangs mit Wasser, dann mit kohlsaurem Natron gewaschen, einige Zeit über geschmolzenem Chlorcalcium stehen gelassen, filtrirt und zuletzt aus dem Wasserbade destillirt. In der Retorte blieb ein flüssiger aromatischer Körper zurück, dessen Geruch aber von dem des Chloroforms verschieden war. Die Menge desselben war äussert gering. Sie betrug ungefähr 40 Grm. auf 20 Kilogramme Chloroform.

Dieses Oel unterscheidet sich wesentlich von dem aus dem Methyl-Chloroform erhaltenen. Es ist schwerer als Wasser, von eigenthümlichem, scharfem, durchdringendem Geruche. Bei einem Versuche den Siedepunkt zu bestimmen fanden wir, dass dieses Oel eben so wie das andere ein Gemenge mehrerer Verbin-

dungen war. Das Thermometer zeigte bei dem Beginnen des Siedens 68° , der Siedepunkt steigerte sich aber bis auf 117° . Alle diese Verbindungen sind chlorhaltig, wie wir uns bei der Prüfung der Verbrennungsprodukte überzeugten. Obgleich alle diese Körper nicht direkt analysirt wurden, so deutet doch Alles darauf hin, dass sie als Uebergänge vom Chloroform zu einem bekannten Chlorkohlenstoff zu betrachten sind.

Aus Vorstehendem folgt, dass das mittelst Holzgeist dargestellte Chloroform nicht vollkommen von seinem brenzlichen Geruch befreit werden kann, und deshalb nicht zum Einathmen benutzt werden darf. Die Gegenwart dieses chlorhaltigen Oeles selbst in dem mittelst Alkohol bereiteten Chloroform hat einen merklichen Einfluss auf den Körper. Demselben muss die öfters zu bemerkende Uebelkeit und darauf folgendes Erbrechen nach dem Einathmen des Chloroforms zugeschrieben werden.

Deshalb ist es unumgänglich nothwendig, das Chloroform durch Destillation zu rectificiren und es dadurch von dem fremden Körper zu trennen; die Destillation muss ein wenig vor dem Ende der Destillation unterbrochen werden, damit der das Chloroform verunreinigende Körper in der Retorte zurückbleibt.

Schliesslich erwähnen wir noch einer physikalischen Eigenschaft des Chloroforms, die bis jetzt unbeachtet geblieben ist, wir meinen die des Festwerdens bei der freiwilligen Verdunstung. Bringt man Chloroform auf ein doppeltes Filter, so geht der grösste Theil der Flüssigkeit durch das Filter durch, während ein anderer Theil an den Wandungen des Filters bei dem Verdunsten eine solche Kälte erzeugt, dass sich weisse, seidenglänzende Schuppen bilden, die einige Augenblicke lang fest bleiben. Diese Eigenschaft einer Flüssigkeit, nur durch freiwillige Verdunstung fest zu werden, ist nur noch bei der Blausäure bekannt.

Aus vorstehender Notiz folgt,

- 1) dass das mittelst Holzgeist erhaltene Chloroform mit dem eigentlichen Chloroform identisch ist;
- 2) dass die Reinigung des Methyl-Chloroforms zu viel Schwierigkeiten darbietet, als das dasselbe dem normalen Chloroform substituirt werden könnte;
- 3) dass bei der Bereitung des Chloroforms sich stets eine gewisse Quantität eines chlorhaltigen, brenzlichen Oeles erzeugt,

dessen Wirkung auf den thierischen Organismus ausserordentlich nachtheilig ist;

4) dass das Chloroform von diesem chlorhaltigen Oele dadurch befreit werden kann, dass man die Destillation bei der Rectification nicht zu lange fortgesetzt.

XIV. Ueber Gerbsäure.

Von
G. Mulder.

(*Scheikundig. Onderzoek. IV. Deel; p. 639.*)

Man nimmt allgemein für die Zusammensetzung der Eichen-gerbsäure die Formel

an. Aus folgender Untersuchung geht aber hervor, dass diese Säure die Formel

hat und folglich mit der Gallussäure isomer ist.

Pelouze machte vor längerer Zeit die Entdeckung, dass Eichengerbsäure, von der ich überhaupt hier nur spreche, eben so wie die Gallussäure in der Wärme zersetzt werde. Erhitzt man Gerbsäure bei allmählich steigender Temperatur, so verliert dieselbe bei 120° ihr hygroskopisches Wasser; von dieser Temperatur an bis auf 180° bleibt sie unverändert, bei dieser Hitze aber beginnt die Zersetzung. Erhöht man die Temperatur bis auf 250°, so geht etwas saures Wasser über, es entwickelt sich Kohlensäure, und man erhält ein Sublimat, Pyrogallussäure, während ein schwarzer Stoff zurückbleibt, den Pelouze Melangallussäure nennt.

1,254 Grm. bei 120° getrockneter reiner Gerbssäure wurde in einem verschlossenen Probirglase erhitzt und das sich entwickelnde Gas über Quecksilber aufgefangen. In der Glocke befanden sich 84 Kubikcentimeter Luft bei 7° C. und 762 Millimeter. Nach dem Erhitzen, das viele Stunden lang fortgesetzt wurde, betrug die Menge des Gases, nachdem die gebildete Koh-