Diese gemeinsame Tendenz der Kieselsäure und der Titansäure, sich mit 1 Aeq. Kalk oder Magnesia oder mit 2 Aeq. Magnesia oder Eisenoxydul zu verbinden, bringt die titansauren und die kieselsauren Salze in eine gewisse Verknüpfung.

Diese Untersuchungen sind in dem Laboratorium der oberen Normalschule zu Paris ausgeführt worden.

Ueber das Monochloraceton;

von *Ed. Linnemann.*

Die zuerst von Riche *) dargestellte und unter dem Namen Monochloraceton beschriebene Substanz, deren Natur bis jetzt nicht genügend festgestellt war, ist, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, nur isomer und nicht identisch mit dem Epichlorhydrin.

Aus dem Umstande, daß das Monochloraceton bei der Resubstitution des Chlors durch Wasserstoff wieder in Aceton übergeht, muß es als wirkliches Substitutionsproduct des Acetons, und nicht als Abkömmling des mit dem Aceton isomeren Allylalkohols angesehen werden. Monochloraceton und Epichlorhydrin unterscheiden sich außerdem vor Allem durch ihr Verhalten gegen Silberoxyd; während die letztgenannte Substanz nur schwierig auf Epichlorhydrin einwirkt, wobei schliesslich Glycerin entsteht, wird das Monochloraceton leicht angegriffen und unter Spaltung des Kohlenstoffs oxydirt.

*) Diese Annalen CXII, 321.

Das einfach-gechlorte Aceton war nach der von Riche angegebenen Methode dargestellt *).

Das „Monochloraceton“ ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, von heftigem, zu Thränen reizendem Geruche. Das spec. Gewicht wurde bei $+16^{\circ}$ zu 1,162 gefunden, es siedet unter 0,735 Meter Quecksilberdruck bei 119° .

Die Analyse ergab **):

1) 0,5450 Grm. gaben 0,8520 AgCl.

2) 0,4375 Grm. gaben 0,6773 AgCl.

	berechnet		gefunden	
	C_3H_5ClO		I.	II.
C ₃	36	—	—	—
H ₅	5	—	—	—
Cl	35,5	38,37	38,66	38,29
O	16	—	—	—
	92,5.			

Das Monochloraceton löst sich leicht in Alkohol und Aether. Auch in einer hinreichenden Menge Wasser (etwa 10 Volumtheilen) ist es beim Schütteln vollkommen auflöslich. Von festem Aetzkali wird es unter heftiger Reaction und unter Bräunung zersetzt, von Natrium unter Explosion. Mit Brom entwickelt es bei gelindem Erwärmen Bromwasserstoff. Es verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Durch den aus saurer Lösung freiwerdenden Wasserstoff wird das Monochloraceton leicht wieder in Aceton übergeführt. Besonders leicht wird diese Resubstitution unter heftiger Reaction durch Salzsäure und Zink bewirkt.

Das so dargestellte Aceton besitzt den Siedepunkt und alle Eigenschaften des gewöhnlichen Acetons.

*) Aus wässrigen Lösungen gewinnt man das Monochloraceton vollkommen durch Destillation, wobei es nach Art ätherischer Oele zuerst übergeht.

**) 1) Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk; 2) durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Natriumamalgam.

Die wässerige Lösung des Monochloracetons mit einem Ueberschusse an feuchtem Silberoxyde zusammengebracht, verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur den heftigen Geruch, indem das Monochloraceton verschwindet. An dessen Stelle findet man in der wässerigen Lösung ein Silbersalz; gleichzeitig hat sich metallisches Silber abgeschieden, Chlorsilber, kohlenaures Silber und Kohlensäure gebildet. Ueber die Natur des in Lösung befindlichen Silbersalzes gab nachfolgender Versuch Aufschluß. 80 Grm. Monochloraceton wurden in der nöthigen Menge Wasser gelöst und während acht Tagen an einem dunkelen Orte bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa 500 Grm. frisch gefälltem Silberoxyd in Berührung gelassen. Die vom Silber und dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde bei einer Temperatur von 24 bis 28° an der Luft verdunstet. Hierbei schied sich ein in Warzen krystallisirtes Silbersalz (a) aus. Aus der Mutterlauge dieses Salzes wurde durch Einstellen in Eiswasser ein weißer käsiger Niederschlag erhalten, Silbersalz (b). Das Silbersalz (a) wurde durch Lösen in möglichst wenig lauwarmem Wasser und durch Einstellen der Lösung in Eiswasser umkrystallisirt, und so als ein weißer, käsiger Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen eine leichte glänzende Masse darstellte, die unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisation verrieth. Das Salz (b) glich in dieser Beziehung dem Salze (a) vollkommen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Salze gab folgendes Resultat :

- a) 0,2550 Grm. gaben 0,2105 AgCl.
0,4715 Grm. gaben 0,2360 CO₂ und 0,0885 HO.
- b) 0,2885 Grm. gaben 0,2385 AgCl.
0,3505 Grm. gaben 0,2897 AgCl.
0,6800 Grm. gaben 0,3305 CO₂ und 0,1120 HO.

	berechnet für $C_4H_6Ag_2O_5$		gefunden		
			a)	b)	
C_4	48	13,71	13,64	13,25	—
H_6	6	1,71	2,08	1,82	—
Ag_2	216	61,71	62,07	62,18	62,17
O_5	80	22,71	—	—	—
	350.				

Die Zusammensetzung dieses Silbersalzes ist demnach durch die Formel $C_4H_6Ag_2O_5$ ausgedrückt. Es läßt sich als eine Verbindung gleicher Molecule essigsäuren und glycol-säuren Silbers ansehen: $C_2H_3AgO_2 + C_2H_3AgO_3$. Dieses Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in warmem, fällt jedoch aus der warm bereiteten Lösung beim Abkühlen bis auf Lufttemperatur nicht wieder aus. Beim Abkühlen solcher Lösungen durch Eiswasser scheidet es sich als käsi-ger Niederschlag ab. Beim Verdunsten der wässerigen Lö-sung erhält man kugelige warzige Massen. Die wässerige Lösung wird beim Kochen und bei Aufbewahrung unter Ab-scheidung von Silber zersetzt. Auch das trockene Salz bräunt sich am Lichte und selbst beim Aufbewahren im Dunkeln nach kurzer Zeit.

In der Hoffnung, die Glycolsäure isoliren zu können, wurde die wässerige Lösung dieses Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die saure Lösung mit kohlensaurem Kalke neutralisirt. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung des Kalksalzes wurde jedoch kein schwerlöslicher glycol-saurer Kalk erhalten, sondern eine in Wasser leicht lösliche, in durchsichtigen Prismen krystallisirende Substanz. Beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum wurden die Krystalle weifs und undurchsichtig. Die Analyse des so getrockneten Salzes gab folgendes Resultat :

0,8158 Grm. gaben 0,2295 CaO , SO_3 .

0,8640 Grm. gaben 0,3300 CO_2 und 0,1445 HO .

Aus dieser Analyse ergibt sich, wie nachfolgender Vergleich zeigt, daß das Salz eine Verbindung gleicher Molecule essigsäuren Kalkes, glycolsäuren Kalkes und Wassers ist :

berechnet			gefunden
$\text{C}_2\text{H}_3\text{CaO}_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{CaO}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
C_4	48	25,00	24,72
H_6	8	4,16	4,40
Ca_2	40	20,83	21,35
O_6	96	50,00	—
	192.		

Es gelang also nicht, auf diesem Wege die Essigsäure von der Glycolsäure zu trennen.

Neben der Glycolsäure ist in der bei Einwirkung von Monochloraceton auf Silberoxyd entstehenden Lösung der Silbersalze Essigsäure und Ameisensäure vorhanden. Diese beiden Fettsäuren konnten als flüchtige Substanzen leicht für sich erhalten werden. Die Ameisensäure wurde als schwer lösliches ameisen-saures Blei abgeschieden. Die Essigsäure blieb nach Zerstörung der Ameisensäure durch Quecksilberoxyd rein zurück, und es konnten so leicht reine essig-saure Salze dargestellt werden.

Neben diesen drei Säuren, neben Chlorsilber, freiem Silber und Kohlensäure, entstehen bei der Wirkung von Silberoxyd auf Monochloraceton noch braun gefärbte, syrup-artige Producte, die nicht näher untersucht werden konnten.

Die Bildung der Glycolsäure, der Essigsäure und der Ameisensäure läßt sich durch folgende Formeln ausdrücken :

- I. $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 + \text{COH}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$.
- II. $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{COH}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$.
- III. $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO} + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HCl}$.

Das „einfach-gechlorte Aceton“ zeigt also Oxydations-mitteln gegenüber noch dieselbe Neigung, Essigsäure und

Ameisensäure zu liefern, wie das Aceton selbst, nur daß in dem ersteren Falle, wie man sich etwa vorstellen kann, „einfach-gechlorte“ Essigsäure und Ameisensäure entsteht, welche erstere dann durch das Silberoxyd in Glycolsäure übergeführt wird.

Die Entstehung der Essigsäure neben Glycolsäure läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß sich das Monochloraceton dem Silberoxyde gegenüber wie zwei verschiedene, unter einander isomere Körper verhalten könne; zwei Körper, die mit Rücksicht der hier gedachten Umsetzung am Besten durch folgende Formeln dargestellt werden können :

Lemberg, den 1. Januar 1865.

Ueber einige Reactionen des Monochlor- äthers ;

von Prof. A. Bauer.

1. Der Monochloräther $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \end{array} \text{O}$ wird bei der gleichzeitigen Einwirkung von Alkohol und essigsaurem Kali nach folgender Gleichung zerlegt :

Es entsteht somit neben Chlorkalium und Essigsäure ein neuer Körper, welcher als Aether zu betrachten ist, in welchem an die Stelle des einen Atomes Wasserstoff *Chlor*, an die Stelle eines anderen Wasserstoffatoms jedoch der Rest : $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, das *Oxäthyl*, getreten ist. Dieser Körper stellt eine angenehm riechende und bei 155° C. siedende Flüssigkeit dar, welche übrigens vor Kurzem von Lieben unter den Producten der Einwirkung des Natriumalkoholats auf Mono-