

V. *Ueber die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol, Aether, ölbildendes Gas und Essiggeist entstehen;*  
*von Justus Liebig.*

Die Bildung und Zusammensetzung des öartigen Körpers, welcher durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol entsteht, hat neuerdings die Aufmerksamkeit mehrerer Chemiker beschäftigt.

Ich erwähne unter diesen nur der Arbeiten von Morin \*) und Pfaff\*\*), welche den Zweck hatten, diesen Gegenstand aufzuklären.

Bei diesen Arbeiten ist ein einziger Umstand die Ursache gewesen, daß der vorgesezte Zweck nicht erreicht worden ist, auch nicht erreicht werden konnte; und dies war die Voraussetzung, auf deren Unwahrscheinlichkeit Berzelius vielfach hingewiesen hat, daß nämlich der Körper, welcher aus dem Alkohol entsteht, identisch sey mit demjenigen, den man erhält, wenn man Chlor und ölbildendes Gas zusammenbringt.

Schon wenn man die physischen Eigenschaften beider Körper vergleicht, ist es unmöglich über ihre chemische Verschiedenheit in Zweifel zu seyn; es giebt wohl kaum zwei Flüssigkeiten von größerer Unähnlichkeit.

Eben so darf man nur die physischen Eigenschaften des Oels vom öbildenden Gase mit denen des öartigen Körpers, der aus dem Aether durch die Einwirkung des Chlors entsteht, vergleichen, um die Unrichtigkeit von Morin's Schluß darzuthun, daß diese beiden unter sich und mit dem sogenannten schweren Salzäther identisch seyen.

\*) Diese Annalen, Bd. XIX (95) S. 61.

\*\*) Schweigger's Journ. Bd. XV S. 204.

Das reine Oel des ölbildenden Gases besitzt einen süßen durchdringenden, angenehmen Geruch und einen ähulichen Geschmack; es wird durch Waschen mit concentrirter Kalilauge nicht zersetzt, und man kann es, mit concentrirter Schwefelsäure gemengt, ohne die geringste Veränderung darüber abdestilliren.

Der sogenannte schwere Salzäther dagegen besitzt einen von dem Oel des ölbildenden Gases durchaus verschiedenen Geruch, sein Geschmack ist brennend, durchdringend campherartig, und er wird durch flüssiges Kali mit Leichtigkeit zersetzt; das Product dieser Zersetzung ist ein anderer öltartiger Körper und eine braune harzartige Materie, die mit dem Kali verbunden bleibt. Mit Schwefelsäure kalt vermischt, entwickelt er eine Menge Dampf von salzsaurem Gas; beim Erwärmen damit wird er schwarz, und die Schwefelsäure von ausgeschiedener Kohle gallertartig.

Das specifische Gewicht und der Siedpunkt sind ferner bei dem Oele ganz anders, wie bei dem sogenannten schweren Salzäther.

Im Verlaufe dieser Arbeit habe ich Gelegenheit diese Verschiedenheiten noch näher zu berühren; ich begnüge mich daher, hier einiger Producte zu erwähnen, welche verschiedene Chemiker bei der Bildung des schweren Salzäthers beobachtet haben. Thénard, und früher noch Berthollet (*Mém. d'Arcueil, T. I p. 148 et 151*), erwähnt der Bildung von Essigsäure. Pfaff hat (*Schweiger-Seidel's Jahrbuch, Bd. LV S. 204*) die Erzeugung des Essigäthers bei der Bildung des schweren Salzäthers nachgewiesen. Nach Gmelin (*Lehrbuch*) bildet sich, wenn schwerer Salzäther mit Chlor dem Lichte ausgesetzt wird, dem Geruch nach zu urtheilen, fester Chlorkohlenstoff. Despretz betrachtet den schweren Salzäther als eine Verbindung von 1 Chlor mit 2 ölbildendem Gas. Robiquet und Colin haben die Verschiedenheit des Oels vom ölbildenden Gase von dem schwe-

ren Salzäther hervorgehoben; sie halten aber den letzteren Körper mit dem aus Aether unter denselben Umständen erzeugten öligen Körper für identisch.

Die irrigen und widersprechenden Ansichten, welche man über die Natur dieser Körper und die Zersetzung des Alkohols überhaupt ausgesprochen hat, veranlafsten mich verschiedene Male, eine Untersuchung über diese Gegenstände aufzunehmen; allein die Mannigfaltigkeit der Producte, die ich entstehen sah, so wie vielleicht der falsche Weg, den ich damals einschlug, waren Ursache, dafs ich sie nicht weiter verfolgte. Mit dem Vorsatze, diese Vorgänge genauer kennen zu lernen, suchte ich mir vor Allen eine genaue Kenntniß derjenigen Körper zu verschaffen, die möglicherweise bei der complexen Wirkungsweise des Chlors, die sich theils als wasserstoffziehend, theils als oxydirend zu erkennen giebt, entstehen konnten.

Nichts lag in dieser Hinsicht näher, als die Vermuthung, dafs Döbereiner's Sauerstoffäther hierbei eine Rolle spiele. Ich habe ferner eine Untersuchung des Oels vom ölbildenden Gase vorgenommen, und bin durch den Calcul, der sich auf die, wie man später sehen wird, durchaus unrichtigen Versuche über den Essiggeist von Mateucci stützte, veranlafst worden, auch diesen Körper unter den Producten des durch Chlor zersetzten Alkohols zu vermuthen. Auf diese Weise sind die folgenden Versuche über den Essiggeist entstanden.

Von diesen Untersuchungen erwähne ich vorläufig nur der über die Natur des Sauerstoffäthers, weil sie in dem Verlauf dieser Arbeit nicht mehr vorkommen werden.

#### Ueber den sogenannten Sauerstoffäther.

Die Art der Entstehung des Sauerstoffäthers, seine Beschaffenheit und Zusammensetzung, so wie sie von Döbereiner angegeben worden ist, mußte die Vermuthung rege machen, dafs dieser Körper sehr leicht durch

die oxydirende Wirkung des Chlors auf den Alkohol entstehen könne, und dafs er vielleicht in dem schweren Salzäther enthalten sey; eine Voraussetzung, die mir sehr wahrscheinlich vorkam, in welcher ich mich aber zu meinem Leidwesen betrogen fand.

Zur Darstellung desselben wurde, genau nach dem von Döbereiner angegebenen Verhältnifs, absoluter Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein vermischt und gelinde erwärmt; die sich entwickelnden flüchtigen Producte wurden durch eine sehr lange Glasröhre geleitet, und konnten vollkommen verdichtet werden. Bei der ersten Einwirkung der Wärme kam die Mischung plötzlich in's Sieden; es entwickelte sich eine Menge dicker, weifser Dämpfe, die sich zu zwei Flüssigkeiten verdichteten, von der die eine, und zwar die an Quantität geringere, sich in Gestalt von schweren öligen Tropfen auf dem Boden sammelte.

Diese schwere Flüssigkeit, welche Döbereiner (Schweigg. Journal, Bd. 32 S. 269 und 270) *schweren Sauerstoffäther* nennt, hat derselbe einer Analyse, durch Verbrennung mit Kupferoxyd, unterworfen, und sie aus

Kohlenstoff	37,5
Wasserstoff	6,95
Sauerstoff	55,55

zusammengesetzt gefunden.

Bekanntlich hat Gay-Lussac die Versuche von Döbereiner wiederholt, und aus den seinigen den Schlufs gezogen, dafs dasjenige, was Döbereiner schweren Sauerstoffäther nennt, nichts weiter als das längst gekannte Weinöl sey.

Döbereiner hat diesen Schlufs für unrichtig erklärt, und die Eigenthümlichkeit dieses Körpers durch weitere Versuche zu bestätigen gesucht.

Bei den Analysen organischer Substanzen wird der Sauerstoff, wie man weifs, nicht direct bestimmt, sondern

das an den bestimmbar Elementen Fehlende wird meistens als Sauerstoff in Rechnung gebracht.

Auf dieselbe Weise hat es nun Döbereiner bei seiner Analyse des Sauerstoffäthers gehalten, da er in diesem Körper, auch wenn er geglaubt hätte, daß es Weinöl sey, damals keine Schwefelsäure vermuthen konnte.

Jetzt aber, wo diese Thatsache, daß nämlich das Weinöl Schwefelsäure euthält, außer allem Zweifel ist, läßt sich die Frage, ob der schwere Sauerstoffäther Weinöl sey oder nicht, sehr leicht entscheiden.

Vergleicht man in der That die Analyse des Sauerstoffäthers mit der des Weinöls, so findet man in beiden eine überraschende Aehnlichkeit. In dem ersteren hat nämlich Döbereiner 55,55 Sauerstoff gefunden, und in dem letzteren sind genau 55,614 Schwefelsäure nachgewiesen worden. Dies ist schon ein Beweis für die Richtigkeit von Gay-Lussac's Versuchen; ein anderer Beweis, welcher diese außer allen Zweifel setzt, ist der, daß wenn der sogenannte schwere Sauerstoffäther mit Wasser und kohleusaurem Baryt digerirt wird, er völlig verschwindet, und man eine Menge sehr wohl charakterisirten weinschwefelsauren Baryt erhält.

Auch ist der Geruch und Geschmack des sogenannten schweren Sauerstoffäthers unverkennbar der nämliche, wie der des Weinöls.

In einer andern Mittheilung (Schweigg. Journal, Bd. 34 S. 124) bemerkt Döbereiner, daß man

„als Product der Destillation von Alkohol, Schwefelsäure und Braunstein erhalte: 1) schweren Sauerstoffäther, 2) eine aus Wasser, Essigsäure und etwas Alkohol bestehende Flüssigkeit. Beide werden von einander gesondert; unterwirft man den schweren Sauerstoffäther der Destillation, so erhält man als Product eine neue Flüssigkeit, den sogenannten *leichten Sauerstoffäther*.“

Leider hat uns Döbereiner über die Eigenschaf-

ten dieses neuen Aethers im Dunkeln gelassen; denn außer dem Geruch ist weder der Siedpunkt, das spezifische Gewicht, noch sonst eine Charakteristik von ihm angegeben worden. Dieß ist nun sehr schlimm; denn wenn Döbereiner die Unbefangenheit und Wahrheitsliebe nicht besäße, die ihn so sehr auszeichnet, so würde die Entscheidung dieses Gegenstandes nie zu Ende gebracht werden können, indem er gerade durch die Nichtangabe der Eigenschaften der von ihm entdeckten Körper sich den unrechtmäßigen Vortheil vorbehalten hätte, sagen zu können, daß man den Körper, den er meint, nicht in Händen gehabt habe.

In einer späteren Notiz (Schweigg. Journ., Bd. 38 S. 327) beschreibt Döbereiner eine neue Eigenschaft des Sauerstoffäthers, und zwar in der Absicht, die Eigenthümlichkeit desselben darzutun; er läßt aber dabei in völliger Ungewißheit, ob sie dem schweren oder leichten Sauerstoffäther angehört:

»Wenn man nämlich die Flüssigkeit, die über dem schweren ölartigen Körper schwimmt, mit einer Auflösung von Kali in Weingeist vermischt und dem Sonnenlicht preis giebt oder zum Sieden erhitzt, so wird sie in ein braungelbes Harz verwandelt, welches sich beim Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser ausscheidet; eine Erscheinung, die weder das Weinöl, noch der Schwefeläther bei gleicher Behandlung zeigt.«

Ich wiederhole es, daß Döbereiner diesen Versuch weder mit dem leichten noch schweren Sauerstoffäther, sondern mit der, Alkohol und Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit angestellt hat; welche über dem sogenannten schweren Sauerstoffäther schwimmt.

Ich habe kaum nöthig zu bemerken, daß der angeführte Versuch, angestellt mit dem sogenannten schweren Sauerstoffäther, von welchem es bewiesen ist, daß er schwefelsäurehaltiges Weinöl ist, kein anderes Resultat liefert, als was sich voraussehen läßt.

Ich habe die Flüssigkeit, die über dem Weinöl schwimmt, über eine große Menge Chlorcalcium abgezogen. Beim Hinzufügen von Wasser zu dem Destillate schied sich eine leichte ätherartige Flüssigkeit ab, die zwar anfangs den Geruch und Geschmack des Schwefeläthers nicht besaß, die aber beide, so wie die übrigen Eigenschaften dieses Körpers erhielt, als das Waschen vervielfältigt wurde.

Diese leichte ätherartige Flüssigkeit, welche, wie bemerkt, unverkennbar Schwefeläther war, zeigte sich auch noch darin als solcher, daß sie durch Kali weder im Sonnenlicht, noch in der Wärme in die braune harzige Substanz verwandelt wurde. Man kann demnach nicht zweifelhaft darüber seyn, daß weder der leichte, noch der schwere Sauerstoffäther als solche existiren; dessen ungeachtet ist die Erzeugung des harzartigen Körpers eine Thatsache, allein sie gehört nicht den Körpern an, zu deren Charakteristik sie Döbereiner benutzt hat.

Die Flüssigkeit nämlich, welche über dem Weinöl schwimmt, und aus welcher der Schwefeläther geschieden worden ist, reagirt sauer, und enthält eine flüchtige Substanz von höchst unangenehmen Geruch, der noch mehr hervortritt, wenn man eine Auflösung von Kali zusetzt. Auch ist dieser Körper in dem Wasser enthalten, über welchem der abgeschiedene Aether schwimmt, und mit dem man denselben gewaschen hat.

Mit Kali erwärmt, schlägt sich, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Wasser, ein harzähnlicher Körper in bräunlichen Flocken nieder.

Diese flüchtige Substanz, von welcher wir nichts kennen, als den Geruch und das erwähnte Zersetzungsproduct, könnte man nur mit Unrecht den so charakteristischen Namen Sauerstoffäther geben.

Döbereiner hat die Bildung dieses Körpers auch beobachtet, als er Weingeist mit Platinschwarz und Sauerstoff in Berührung brachte. In meinen Versuchen über

das Platinschwarz \*) ist mir ebenfalls die Erzeugung desselben sehr auffallend gewesen, ich habe damals der Erfahrung Döbereiner's nicht erwähnt, weil mir seine Versuche entgangen waren.

Wenn man den unangenehmen, erstickenden und dabei nicht scharfen Geruch dieser Substanz, so wie ihre saure Reaction mit den Eigenschaften der durch die langsame Verbrennung des Aethers und Weingeistes gebildeten Aether- oder Laupensäure vergleicht, so ist die Aehnlichkeit zwischen beiden so auffallend, daß man leicht geneigt ist, sie für identisch zu halten. In jedem Fall bedarf diese Substanz, wenn sie neu seyn sollte, was ich nicht glaube, einer ausführlicheren Untersuchung.

#### Wirkung des Chlors auf Alkohol.

Wenn man Chlorgas durch Alkohol leitet, so scheidet sich bekanntlich nach einiger Zeit eine schwere ölartige Flüssigkeit ab, von welcher man noch mehr erhält, wenn man die darüberstehende Flüssigkeit mit Wasser vermischt.

Dieser ölartige Körper vermindert sich an Quantität außerordentlich, wenn man die darüberstehende Flüssigkeit mit Wasser wiederholt schüttelt.

Dasjenige, was hier zurückbleibt und sich im Wasser nicht mehr aufzulösen scheint, bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen: schwerer Salzäther.

Man erhält diesen Körper sogleich in der Beschaffenheit, in welcher er hier beschrieben worden ist, wenn Weingeist, Schwefelsäure, Braunstein und Kochsalz zusammen destillirt werden. Die Menge, welche hier erhalten wird, ist im Verhältniß der angewendeten Materialien sehr gering.

Bei der Absorption des Chlors durch den Alkohol bemerkt man, daß sie anfangs rasch und unter Erwärmung vor sich geht; sie nimmt aber ab, nach Maßgabe

\*) Diese Annalen, Bd. XVII (93) S. 101.



als sich die Flüssigkeit mit Salzsäure sättigt, welche durch die Einwirkung des Chlors gebildet wird, und ist sie in der That damit gesättigt, so hört die Absorption des Chlors ganz auf; die Flüssigkeit nimmt alsdann eine gelbe oder grasgrüne Farbe an.

Man bemerkt ferner, dafs, wenn man einen reineren Alkohol nimmt, die Menge der sich abscheidenden öligen Substanz geringer wird; diese verändert sich in dem Grade, dafs wenn absoluter Alkohol genommen und das Chlor vorher durch eine Röhre mit Chlorcalcium geleitet worden ist, man durchaus keine Scheidung in der Flüssigkeit bemerkt.

Man sieht leicht, dafs diese Abscheidung darauf beruht, dafs das mit salzsaurem Gas gesättigte Wasser des Alkohols von dem neugebildeten Producte sich trennt, indem es darin unauflöslich ist.

Selbst wenn der Alkohol so weit mit Chlor gesättigt ist, dafs er sich färbt, so ist die Zersetzung desselben noch lange nicht beendigt.

Wenn man diese gelb oder grün gefärbte Flüssigkeit gelinde erwärmt, so entfärbt sie sich sogleich und kommt zuweilen plötzlich in heftiges Sieden; diefs dauert einige Augenblicke, es entwickelt sich dabei eine Menge von salzsaurem Gas und eine beträchtliche Menge von leichtem Salzäther, der sich durch Eis verdichten läfst. Wenn man nun so lange erhitzt hat, bis sich keine gasförmige Salzsäure mehr entbindet, so nimmt alsdann die Flüssigkeit eine große Menge Chlor wieder auf, und es bildet sich auf's Neue eine entsprechende Menge Salzsäure, diefs geht so lange fort, bis sie wieder mit Salzsäure gesättigt ist, alsdann hört die Absorption des Chlors wieder auf, und es tritt gelbe oder grüne Färbung ein; erhitzt man nun die Flüssigkeit auf's Neue, so wiederholen sich dieselben Erscheinungen.

Es ist klar, dafs die Operation sehr vereinfacht wird, wenn man den Alkohol bei dem Hindurchleiten von Chlor

stets heifs erhält; es geht ferner daraus hervor, dafs man bis jetzt noch keine vollständige Zersetzung des Alkohols erreicht hat, denn sie ist nie bis zu dem Punkte getrieben worden, wo die Salzsäurebildung aufhörte.

Ich werde in dem Folgenden zu zeigen suchen, dafs bei einer vollkommenen Zersetzung des Alkohols das Chlor den Wasserstoff desselben abscheidet und an die Stelle desselben tritt; es entsteht eine Verbindung von Chlor, Kohlenstoff und Sauerstoff, welche ich, indem ich keinen zweckmäßigeren Namen weifs, vorläufig *Chloral* nenne. Dieser Name ist, wie man leicht ersieht, dem Worte *Aethal* nachgebildet.

#### Darstellung des Chloral.

Unsere gewöhnlichen Apparate, die Woulfischen Flaschen, zur Sättigung einer Flüssigkeit mit einem Gas, sind, wenn dieses nicht mit Begierde aufgenommen wird, höchst unvollkommen, wenigstens läfst sich mit ihnen der vorgesezte Zweck nicht erreichen. Ich habe zu diesen Versuchen einen besonderen Apparat angewendet, welcher zu einer Menge von Versuchen höchst bequem ist; ich habe eine Zeichnung davon beigelegt, die ich nicht näher beschreibe, weil Jedermann sieht, auf welchem Grundsatz die Construction beruht \*). Die weite Röhre hat etwa fünf Viertelzoll im Durchmesser, und fafst, ganz gefüllt, anderthalb Pfund Wasser. Die ursprüngliche Idee, lange Röhren zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten anzuwenden, gehört, wie man weifs, Gay-Lussac an.

Man füllt die weite Röhre etwa zur Hälfte mit absolutem Alkohol, und zwar mittelst der geradaufstehenden Röhre, die so weit seyn mufs, dafs man einen Korkstöpsel bequem darin befestigen kann.

Man leitet durch den Alkohol Chlorgas, welches

\*) Die Zeichnung wird dem nächsten Hefte dieser Annalen beigelegt werden.

vorher durch eine andere mit Chlorcalcium gefüllte Röhre ausgetrocknet wird; da er sich anfänglich stark erhitzt, so muß man die Röhre beständig abkühlen, indem man einen dünnen Wasserstrahl darauf fallen läßt, oder sie mit nassem Papier umgiebt, das man von Zeit zu Zeit wechselt.

Versäumt man im Anfange den Alkohol abzukühlen, so entsteht mit jeder Blase Chlorgas in der Flüssigkeit eine gelbrothe Flamme, und er wird durch Kohle, die sich absetzt, geschwärzt.

Wenn man bemerkt, daß sich die Absorption des Chlors vermindert, oder daß der Alkohol sich gelb färbt, so stellt man unter die geneigte weite Röhre einen kleinen Ofen mit glühenden Kohlen, und fährt mit dem Hineinleiten des Chlors so lange fort, bis man an dem entgegengesetzten Ende des Apparates keine Salzsäure mehr entweichen sieht. Man nimmt zu diesem Ende das Gefäß mit Wasser hinweg, in welches die Röhre taucht. Man kann diess Gefäß überhaupt während des Verlaufs der ganzen Operation nicht entbehren, weil die Menge der Salzsäure so groß ist, daß man sie, ohne der ganzen Umgebung höchst beschwerlich zu fallen, nicht in die Luft entweichen lassen darf.

Zuletzt, wenn die Salzsäureentbindung schwächer wird, muß man den Alkohol dem Siedepunkte beständig nahe halten. Man sieht in der Stellung des ganzen Apparates, daß die Dämpfe, welche sich beim Erhitzen der Röhre bilden, nicht verloren gehen; sie verdichten sich in dem oberen leeren Theil der weiten und in der kleineren Verbindungsröhre, und fließen zu der übrigen Flüssigkeit wieder zurück.

Um einen ungefähren Maassstab zu geben, wieviel Zeit dazu gehörte, um etwa acht Unzen Alkohol vollkommen zu zersetzen, erwähne ich noch, daß zur Beendigung des Versuchs in den kurzen Novembertagen 11 bis 13 Tage erforderlich waren; während dieser Zeit

wurde die Retorte, welche etwa zwei Pfund der Chlor-  
mischung faßte, acht bis zehn Mal gewechselt.

Unter den Producten, die bei der Zersetzung des  
Alkohols entweichen, habe ich durchaus nichts wie Salz-  
säure und leichten Salzäther bemerkt; weder Kohlensäure,  
noch Essigsäure, noch Essigäther konnten wahrgenommen  
werden.

Nach Maafsgabe als die Zersetzung des Alkohols vor-  
schreitet, wird er immer consistenter, und sein Siedpunkt  
erhöht sich. Wenn man ihn zuletzt erkalten läßt, hat  
man eine schwere syrupdicke Flüssigkeit, welche nach  
einigen Tagen gänzlich zu einer weichen, sehr weissen  
Krystallmasse erstarrt. Diese Krystalle bestehen aus Chloral,  
in Verbindung mit Wasser, und gemengt mit geringen  
Quantitäten unzersetzten Alkohols und anhängender  
Salzsäure.

Um das Chloral von diesen Beimischungen abzu-  
scheiden, erhitzt man die erwähnte krystallinische Masse  
bis zum völligen Schmelzen; sie wird alsdann mit dem  
4 bis 6fachen Volume Schwefelsäure gemengt und hef-  
tig zusammengeschüttelt. Das Chloral setzt sich über der  
Schwefelsäure in Gestalt eines farblosen und durchsichtigen  
Liquidums ab, welche Abscheidung durch gelindes  
Erwärmen der Schwefelsäure sehr erleichtert wird.

Man nimmt mit einer trocknen Pipette das Chloral  
von der Schwefelsäure ab, und vermischt es auf's Neue  
mit dem drei- bis vierfachen Volume derselben Säure.

Das auf's Neue abgeschiedene Chloral wird alsdann  
über reinem Baryt rectificirt, oder über etwas Kalk, den  
man erst mit Wasser zu Hydrat gelöscht, und alsdann  
wieder heftig ausgeglüht hat. In diesem Zustande hat  
man das Chloral ziemlich rein; absolut rein ist es aber  
noch nicht, denn es enthält immer noch Spuren von  
Wasser und Alkohol, die man nur durch fortgesetzte  
Behandlung mit Schwefelsäure entfernen kann.

Bei dieser mechanischen Behandlung mit Schwefel-

säure geht keine Veränderung der Farbe vor sich, man bemerkt keine Schwärzung und keine Wärmeentwicklung.

Die Operationen, welche hier beschrieben worden sind, müssen in gut verschlossenen Gefäßen vorgenommen werden. Nimmt man dazu Schwefelsäure, die etwas mehr Wasser enthält, als sie als Hydrat aufnimmt, so muß das sich abscheidende Chloral, sogleich nachdem es sich aufgehellt hat, abgenommen werden. Versäumt man diese Vorsicht, so sieht man auf einmal alles Chloral in eine weiße, feste, im Wasser und Weingeist ganz unauflösliche Masse verwandelt, in welcher es alle seine Eigenschaften verloren hat. Man muß jedenfalls die Abscheidung so schnell als möglich vornehmen, wenn man über den Concentrationsgrad der Schwefelsäure ungewiß ist.

Um zu sehen, ob durch die Wirkung des Chlors auf Alkohol noch andere Producte als die erwähnten gebildet werden, habe ich die Schwefelsäure, welche zum Reinigen des Chlorals gedient hatte, genau untersucht; sie enthielt aber außer etwas Alkohol und Weinschwefelsäure nichts, was dieser Voraussetzung entsprochen hätte. Mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, erhielt man daraus eine geringe, aber sehr wohl krystallisirte Menge weinschwefelsauren Baryts.

#### Eigenschaften des Chlorals.

Nach dem Vorhergehenden ist das Chloral eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich fettig anfühlt und auf Papier Fettflecken macht, die aber sehr bald verschwinden. Sein specifisches Gewicht bei 18° C. ist 1,502; es siedet bei 94° C., und läßt sich ohne Veränderung destilliren. Sein Geruch ist durchdringend, die Augen zu Thränen reizend, eigenthümlich. Geschmack besitzt es keinen, oder einen schrumpfenden, fettigen; es löst sich in Wasser leicht in großer Menge und ohne Rückstand auf.

Läfst man einige Tropfen Chloral in Wasser fallen, so sinken sie sogleich in Gestalt einer öligen Flüssigkeit zu Boden. Erwärmt man das Wasser gelinde, so lösen sie sich sogleich auf. Diese Auflösung besitzt keinen hervorstechenden Geschmack, aber der unveränderte Geruch des Chlorals tritt sogleich hervor, wenn man die Auflösung erhitzt. Diese Flüssigkeit reagirt nicht sauer, und salpetersaures Silber zeigt kein Chlor darin an; auch wenn man die concentrirte wässrige Auflösung des Chlorals mit Quecksilberoxyd kocht, bemerkt man weder Reduction noch sonst eine Veränderung. Diese Versuche beweisen, wie man aus den Zersetzungsproducten durch Alkalien sehen wird, daß das Chloral sich im Wasser ohne Zersetzung auflöst.

Ich habe so eben angeführt, daß das Chloral, im Wasser erwärmt, sich sogleich darin auflöst. Ganz andere Erscheinungen bemerkt man aber, wenn man umgekehrt zu Chloral sehr wenig Wasser schüttet. Das Chloral verbindet sich bei dem Schütteln sogleich damit, indem es sich stark erhitzt; einige Augenblicke darauf erstarrt die Mischung zu einer durchsichtigen weißen Krystallmasse.

Aus diesen Krystallen besteht die Verbindung, die man unmittelbar aus dem Alkohol durch Chlor erhält.

Bringt man einige Tropfen Chloral in ein offenes Glasgefäß, welches sonst trocken ist, aber gewöhnliche wasserhaltige atmosphärische Luft enthält, so sieht man die ganze innere Oberfläche des Gefäßes nach einigen Augenblicken mit unzähligen sternförmigen Krystallisationen bedeckt, die sich nach allen Seiten hin durchkreuzen. Ist das Glas und die Luft vollkommen trocken, so bemerkt man diese Erscheinung nicht; dies beweist, daß der Sauerstoff der Luft hierbei keine Rolle spielt. Gießt man Wasser zu diesen Krystallen, so verwandeln sie sich augenblicklich in ölartige Tropfen, die sich beim Erhitzen auflösen; diese Auflösung enthält ganz unverändertes Chloral.

Das

Das Wasser äufsert aber auf das Chloral noch eine andere höchst merkwürdige Wirkung. Wenn man nämlich Chloral mit so viel Wasser vermischt, daß es zu der erwähnten krystallinischen Masse erstarrt ist, und man läßt diese Masse einige Tage stehen, und setzt alsdann noch mehr Wasser hinzu, so verwandeln sich diese Krystalle in einen weissen flockigen Körper, der im Wasser ganz unauflöslich ist.

Wenn das Chloral nicht sehr rein ist, so trübt es sich nach einigen Tagen weislich; der weisse Körper, der sich daraus absetzt, ist der nämliche, dessen ich so eben erwähnt habe, und auf den ich später ausführlicher zurückkommen werde.

Das Chloral verbindet sich mit Jod, Brom, Phosphor und Schwefel; es löst diese Körper, besonders in der Wärme, leicht auf, das Jod mit prächtiger Purpurfarbe.

Die wasserfreien Metalloxyde haben auf das Chloral keine bemerkbare Wirkung; man kann es über Kupferoxyd, Braunstein, Quecksilberoxyd ohne Veränderung abdestilliren. Auf dieselbe Weise verhalten sich wasserfreier Kalk, Baryt und Strontian. Bei diesen drei letzten Körpern findet aber nur dann keine Einwirkung statt, wenn dieselben wasserfrei sind, und, wenn man Chloral über sie abdestillirt, sie von dieser Flüssigkeit ganz bedeckt werden. In dem Dampfe des Chlorals, selbst nur bis zur Temperatur des siedenden Wassers erhitzt, bringen sie, trocken, hingegen sogleich eine Zersetzung hervor.

Wenn man Dämpfe von Chloral über erhitzten wasserfreien Kalk oder Baryt leitet, so werden diese Oxyde sogleich glühend; es entwickelt sich Kohlenoxydgas, und sie werden in ein Chlormetall verwandelt, welches von einer feinen leichten Kohle durchzogen ist. Zuweilen ereignete sich, daß bei Rectificationen von Chloral über Kalk oder Baryt, in dem Augenblick, wo der Rückstand anfang trocken zu werden, die ganze Masse sich in dem

Grade erhitzte, daß das Gefäß bei Tage rothglühend wurde, und in diesem Zustande ziemlich lange Zeit blieb.

Leitet man Dämpfe von Chloral über glühendes Eisen oder Kupfer, so werden diese Metalle zum Theil in Chlormetalle verwandelt; man findet sie mit einer Schicht von einer glänzenden porösen Kohle bedeckt, und es entwickelt sich dabei Kohlenoxydgas.

Obgleich die alkalischen Basen im wasserfreien Zustande nur dann eine zersetzende Wirkung auf das Chloral ausüben, wenn sie erwärmt werden, und auf den Dampf desselben wirken, so ist dieses Verhalten durchaus ein anderes, so wie Wasser hinzukommt. Diese alkalischen Oxyde zersetzen, als Hydrate oder im Wasser aufgelöst, das Chloral mit der größten Leichtigkeit und unter Entwicklung von Wärme. Man bemerkt bei dieser Zersetzung, daß sich auf der Oberfläche oder auf dem Boden der Flüssigkeit ein öltartiger Körper von süßem, durchdringendem, angenehmen Geruch abscheidet, daß ein Theil der Base in Chlormetall verwandelt, und ein anderer durch eine organische Säure neutralisirt worden ist. Man beobachtet hierbei keine Farbenveränderung oder sonst eine Erscheinung, die auf ein drittes Product schließen ließe, namentlich bemerkt man keine Gasentwicklung.

Um gewiß zu seyn, daß sich bei dieser Zersetzung keine Kohlensäure erzeuge, habe ich in klares Barytwasser Chloral gebracht und erhitzt. Es traten die erwähnten Erscheinungen ein, aber die Flüssigkeit blieb vollkommen klar und durchsichtig, und ich überzeugte mich nach Beendigung des Versuches, daß noch eine große Menge ätzender Baryt im Ueberschuß vorhanden war.

Die öltartige Flüssigkeit, welche so eben als Zersetzungsproduct des Chlorals durch wässrige Alkalien angeführt wurde, ist eine neue Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff, und die erzeugte organische Säure ist Ameisensäure.



Um die Zusammensetzung des Chlorals, so wie sie die Elementar-Analyse angab, durch seine Zersetzungsproducte controliren zu können, war es unumgänglich nöthig, zuerst die Untersuchung des neuen Körpers vorzunehmen.

#### Chlorkohlenstoff.

Man erhält diese neue Verbindung, wenn man Chloral mit ätzenden Alkalien, Kalkmilch oder Barytwasser in Ueberschuß vermischt und das Gemenge destillirt. Als Destillat erhält man eine bedeutende Portion des neuen Chlorkohlenstoffs in Gestalt einer wasserhellen, schweren, klaren Flüssigkeit. Man schüttelt sie einige Male mit frischem Wasser, und setzt, nachdem man den größten Theil des Wassers abgenommen hat, das sechs- bis achtfache Volumen Schwefelsäure zu, und destillirt den Chlorkohlenstoff im Wasserbade und in einem ganz trocknen Apparate über. Man bekommt ihn auf diese Weise so gleich rein und wasserfrei.

Ich habe gefunden, daß man sich diesen Körper leicht und in großer Menge verschaffen kann, wenn man sehr verdünnten Weingeist mit chlorigsaurem Kalk destillirt. Auf ein Pfund chlorigsauren Kalks und drei Pfund Wasser nimmt man zwei bis drei Unzen Weingeist. Da die Masse bei der Destillation sich aufbläht, so muß man eine geräumige Retorte wählen; man erhält ein dem Alkohol gleiches Gewicht an Chlorkohlenstoff.

Man kann ihn ebenfalls und in großer Menge erhalten, wenn man Essiggeist mit chlorigsaurem Kalk unter denselben Umständen behandelt. Auch kann er aus dem gewöhnlichen schweren Salzäther gewonnen werden, wenn man diesen mit einer weingeistigen Auflösung von Kali, und alsdann mit viel Wasser vermischt.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Chloral war für mich anfänglich eine Quelle unzähliger Schwierigkeiten; denn seine Aehnlichkeit mit dem Oel des ölbilden-

den Gases ist so groß, daß eine oberflächliche Vergleichung beide für identisch halten mußte, und, wiewohl das Chloral, zufolge seiner Elementar-Analyse, keinen Wasserstoff enthält, schien dessen ungeachtet ein Zersetzungsproduct aus ihm hervorzugehen, welches, wie man weiß, reich an Wasserstoff ist. Eine nähere Untersuchung bewies aber bald, daß dieser für das Oel des ölbildenden Gases gehaltene Körper keinen Wasserstoff enthält.

Der Geruch und die äußere Beschaffenheit des Chlorkohlenstoffs stimmen genau mit den Eigenschaften des Oels der holländischen Chemiker überein; allein er besitzt ein größeres specifisches Gewicht, und sein Siedpunkt ist bedeutend niedriger.

Sein specifisches Gewicht ist 1,480 bei 18° C., und er siedet, unter einem Luftdruck von 27" 7"', bei 60°,8 C. Das Oel der Holländer hat dagegen, wie bekannt, bei 7° ein specifisches Gewicht von 1,2201, und es siedet, nach Colin und Robiquet, bei 66°,7, nach Despretz gar erst bei 85°,85 C.

Dieser Chlorkohlenstoff läßt sich nicht entzünden, und wenn man einen damit befeuchteten Glasstab in die Weingeistflamme hält, bemerkt man eine trübe, dunkelgelbe, rufsigte Flamme.

Das Oel des ölbildenden Gases entzündet sich unter denselben Umständen sehr leicht, und brennt mit einer großen *leuchtenden* Flamme, deren unterer Saum stets grün gefärbt ist.

Ungeachtet ich mich nun von der Verschiedenheit dieses Körpers von dem Oel des ölbildenden Gases überzeugt hatte, hielt ich es immer noch für wahrscheinlich, daß er dem Letzteren in seiner Zusammensetzung ähnlich sey. Man hält gewöhnlich das Oel des ölbildenden Gases für eine Verbindung von 1 Vol. Chlor mit 1 Vol. ölbildenden Gases; ich habe in diesem Chlorkohlenstoff eine Ver-

bindung von 2 Atomen Chlor und 1 Atom Kohlenwasserstoff vermutet.

Die folgenden Versuche lassen aber über seine wahre Natur keinen Zweifel übrig.

Treibt man die Dämpfe dieses Körpers über glühendes metallisches Eisen oder Kupfer, so wird er vollkommen zersetzt, man erhält Chlormetalle, die mit Kohle umgeben sind, aber sonst keine gasförmige brennbare Substanz. Leitet man seine Dämpfe durch eine mäfsig glühende Glasröhre, so erhält man von 2 Grm. der Substanz 7 C. C. eines Gases, das theils von Wasser verschluckt wurde; der Rest, welcher 3 C. C. betrug, liefs sich entzünden und brannte mit grüner Flamme. Diese äußerst geringe Menge Gas läfst sich nur von Feuchtigkeit herleiten, welche entweder dem Glase oder der Flüssigkeit anhing.

Die innere Oberfläche der Glasröhre war schwarz und mit einer Menge von langen federartigen Krystallen bedeckt, welche, ihrem Geruch nach, die größte Aehnlichkeit mit festem Chlorkohlenstoff hatten.

Leitet man die Dämpfe dieses Körpers über glühenden Kalk oder Baryt, so werden diese Oxyde in Chlormetalle verwandelt; es setzt sich dabei Kohle ab, und es bildet sich ein kohlensaures Metalloxyd. Wenn diese Zersetzung in mäfsiger Rothglühhitze vor sich geht, so erhält man keine Spur eines brennbaren Gases; bei einer höheren Temperatur erhält man Kohlenoxydgas, dessen Entstehung aber von der Einwirkung der Kohle auf den gebildeten kohlensauren Kalk bedingt ist. Man benutzte diese Erfahrung, um den Chlorgehalt auszumitteln.

1,425 Grm. Chlorkohlenstoff wurden in einem Glaskügelchen gewogen und auf den Boden einer zugeschmolzenen Glasröhre gebracht, so dafs die offene Spitze des Kügelchens diesem Ende zugekehrt war. Die Röhre wurde alsdann mit reinem gebranntem Kalk in groben Stücken angefüllt, und dieser nach und nach in schwaches Glühen gebracht. Der Ort, wo das Kügelchen liegt,

darf nur dann mit glühenden Kohlen umgeben werden, wenn das Kügelchen durch die darauf wirkende Wärme von der Flüssigkeit ganz entleert ist; überhaupt darf dieser Ort während der ganzen Operation nie so heiß werden, daß die Flüssigkeit in's Sieden kommt, weil in diesem Fall der größte Theil des Kalks aus der horizontal-liegenden Röhre herausgeschleudert wird. Aller Kalk wurde alsdann in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung von der Kohle abfiltrirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Die oben angegebenen 1,425 Grm. lieferten 5,113 Grm. Chlorsilber; dies giebt für 100 Th. 88,58 Chlor.

In einem andern Versuche lieferten 2,195 Grm. Substanz 7,500 Grm. Chlorsilber, entsprechend 87,82 Proc. Chlor. Das Mittel beider Versuche giebt 88,18 Procent Chlor.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes wurden die Dämpfe dieses Körpers über glühendes Kupferoxyd geleitet, und die gebildete Kohlensäure dem Raume nach bestimmt. Es läßt sich dazu kein anderer Apparat anwenden, weil man nur sehr kleine Quantitäten der Verbrennung unterwerfen kann; diese findet nämlich hier nur an der Oberfläche des Kupferoxyds statt, aber es bildet sich dabei eine große Quantität Chlorkupfer, welches schmilzt, und die Einwirkung des tiefer liegenden Kupferoxyds bei größeren Quantitäten verhindern würde.

Die Flüssigkeit wurde in Glaskügelchen eingeschlossen, und die Spitze derselben sogleich zugeschmolzen und gewogen; man schnitt sodann den Hals des Kügelchens 2 bis 3 Linien oberhalb der Flüssigkeit ab, und ließ es, die offene Spitze nach unten gekehrt, nebst der abgeschnittenen Spitze schnell auf den Boden der Verbrennungsröhre gleiten. Auf den Boden derselben war vorher eine kleine Quantität frisch ausgeglühtes Kupferoxyd gebracht worden. Meistens wurde die Flüssigkeit aus dem Kügelchen von dem Kupferoxyd sogleich wie von

einem Schwamm aufgesogen und entleert, was allen Unannehmlichkeiten während der Verbrennung vollkommen vorbeugt.

Die Röhre wurde sodann mit frischgeglühtem und wieder erkaltetem Kupferoxyd angefüllt; die Länge der Kupferoxydlage betrug 12 bis 16 Zoll. Man brachte alsdann das Kupferoxyd in's Glühen, während man das Ende, wo die Flüssigkeit war, mit einem Stück nassen Papiers umgab.

Sobald die Röhre der ganzen Länge nach glühte, nahm man dieses Papier hinweg, ohne aber das Ende eher mit glühenden Kohlen zu umgeben, als bis man keine Gasentwicklung, die sehr langsam vor sich gehen muß, mehr bemerkt.

Diese hier angeführten anscheinend unbedeutenden Vorsichtsmaßregeln sind so nothwendig, daß diese Art von Analysen ohne ihre Berücksichtigung durchaus fehlerhafte Resultate liefern würde; ich habe sie bei den später anzuführenden Analysen des Chlorals und des Oels ebenfalls ganz unentbehrlich gefunden. Man sieht, daß man hauptsächlich vermeiden muß, die Flüssigkeit in's Sieden zu bringen.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

I.	0,3925	Grm.	lieferten bei 8°	u. 27'''	3	83,4	C. C.	Gas
II.	0,419	-	-	-	5,6	-	28"	95 - -
III.	0,340	-	-	-	6	-	28	74 - -
IV.	0,329	-	-	-	5	-	28	71,5 - -

Nach diesen Analysen besteht dieser Chlorkohlenstoff aus:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	11,174	12,1565	11,6523	11,73
Chlor	88,18	88,18	88,18	88,18
	<u>99,354</u>	<u>100,3365</u>	<u>99,8323</u>	<u>99,91</u>

Bei den mit I. und II. bezeichneten Analysen wurde der Chlorkohlenstoff aus Chloral mit Aetzbaryt darge-

stellt. Der zur Analyse III. angewandte war durch Destillation von Weingeist mit chlorigsaurer Kalk, und der der vierten Analyse war vermittelst Essiggeist und chlorigsauren Kalk gewonnen worden.

In der II., III. und IV. Analyse habe ich, um der Abwesenheit des Wasserstoffs gewiss zu seyn, das Wasser vermittelst Chlorcalcium zu bestimmen gesucht. Bei der zweiten Analyse wurden 17 Milligrm., bei der dritten 18, und bei der vierten 16 Milligrm. Wasser erhalten. Dieselbe Menge Kupferoxyd, frisch ausgeglüht und wieder erkaltet gelassen, lieferte aber unter denselben Umständen 15 Milligrm. Wasser. Wenn dieser Körper eine Verbindung von 2 Chlor mit 1 Kohlenwasserstoff wäre, so würde man auf 0,419 Grm. 87 bis 88 Milligrm. Wasser haben erhalten müssen; es sind in der That aber nur 2 Milligrm. erhalten worden, wenn man nämlich das hygroskopische Wasser von dem gefundenen abzieht.

Wenn man die gefundenen Resultate auf Atome berechnet, so ergibt sich, dafs dieser Körper zusammengesetzt seyn mufs aus:

2 At. Kohlenstoff	12,13
5 - Chlor	87,87
	100,00.

Ich habe noch zu erwähnen, dafs dieser Chlorkohlenstoff durch Kalium nicht zersetzt wird, ja man kann ihn ohne Veränderung darüber abdestilliren. Indefs überzieht sich das hineingebrachte Kalium dennoch mit einigen Gasbläschen, die beim Sieden zuzunehmen scheinen. Es wurde ein Apparat vorgerichtet, um dieses Gas über Wasser in einer graduirten Röhre aufzufangen. In der That sammelten sich in der Röhre nach zwei bis drei Tagen 13 C. C. Gas, welches sich als ein Gemenge von reinem Wasserstoffgas mit Stickstoff auswies. Wurde der Apparat mit ganz trockenem Quecksilber gesperrt, so erhielt man selbst in acht Tagen nicht mehr als 0,007

Meter Gas, welches ebenfalls Wasserstoffgas war. Man sieht also, daß die Erzeugung des Wasserstoffgases von dem Wasserdampf herrührte, dessen Verbreitung in dem mit Wasser gesperrten Apparate nicht verhindert werden kann, und daß also dieser Chlorkohlenstoff nicht zersetzt wird.

In dem Dampf desselben erhitzt, entzündet sich aber das Kalium mit einer Explosion, es bildet sich Chlorkalium, und es wird Kohle abgesetzt.

Durch ätzende Alkalien wird er nicht zerlegt oder verändert. Man wird es sehr unnötig finden, daß darüber noch besondere Versuche angestellt worden sind, da man weiß, daß er nur durch Hülfe von diesen Körpern aus dem Chloral entsteht.

Weingeist und Aether lösen ihn leicht auf; aus der Auflösung in Weingeist wird er zum Theil durch Wasser niedergeschlagen. Er ist ferner ein Auflösungsmittel für Phosphor, Schwefel und Jod, welche Körper keine zersetzende Wirkung auf ihn ausüben.

Dieser flüssige Chlorkohlenstoff besitzt mit den analogen Verbindungen des Jods und Broms eine so große Aehnlichkeit in allen ihren Eigenschaften, daß ich eine gleiche Zusammensetzung dieser letzteren für sehr wahrscheinlich halte.

#### Ameisensäure.

Das andere Zersetzungsproduct des Chlorals durch ätzende Alkalien ist, wie ich erwähnt habe, eine organische Säure; welche in Verbindung der angewandten Base aufgelöst bleibt.

Wendet man zur Zersetzung des Chlorals Barythydrat an, so schlägt man den überschüssigen Baryt, nachdem der gebildete Chlorkohlenstoff durch Destillation entfernt ist, durch einen Strom Kohlensäure nieder, erhitzt die ganze Masse zum Sieden, um den aufgelösten kohlensauren Baryt abzuscheiden, filtrirt und dampft zur Kry-

stallisation ab. Man erhält sehr wohl ausgebildete Krystalle, die mit Chlorbaryum gemengt sind.

Wenn man dieses Salz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften der verdünnten Ameisensäure besitzt.

Wendet man etwas weniger Schwefelsäure an, als zur vollständigen Zersetzung des Salzes gehört, so ist sie zugleich ganz frei von Salzsäure.

Erhitzt man diese saure Flüssigkeit mit rothem Quecksilberoxyd, so wird dieses sogleich unter heftigem Aufbrausen zu Metall reducirt. Sie bildet mit den Basen Salze, welche, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, reines Kohlenoxydgas liefern, ohne sich dabei zu schwärzen.

Ich muß bei der Charakteristik der Ameisensäure einige unrichtige Thatsachen berühren, die es nur deshalb werth sind, weil sie in einige vorzügliche Handbücher übergegangen sind.

»Löst man nämlich, nach Göbel, Quecksilberoxyd in wässriger Ameisensäure auf, so erstarrt die klare Auflösung auf einmal zu einer glimmerartigen glänzenden Masse, indem sich das Oxydulsalz in zarten 4seitigen Säulen aus der Auflösung abscheidet. Diese Krystalle sind nach dem Trocknen grauschwarz, glänzend, fett anzufühlen; sie zerfallen beim Stofs in metallisches Quecksilber und Ameisensäure; sie lösen sich in warmem Wasser ohne Färbung. Doch setzt dieses bald alles Quecksilber als Oxydul und Oxyd ab, während reine Ameisensäure gelöst bleibt.«

Man muß nach dieser Beschreibung erstaunen, wenn man erfährt, daß dieses sogenannte ameisen-saure Quecksilberoxydul nichts weiter als Calomel ist, der sich unter den angezeigten Umständen stets bildet, im Fall die Ameisensäure salzsäurehaltig ist.

Bei Anwendung von reiner Ameisensäure bemerkt man niemals die Bildung eines weißen Salzes, diese Er-



scheinung tritt aber sogleich ein, wenn man derselben etwas Salzsäure zusetzt.

Wendet man von dem Gehalt der Ameisensäure an Salzsäure den Blick auf die Analyse der Salze, die Göbel mit derselben dargestellt hat, so muß man billigerweise noch mehr über den bewundernswürdigen Grad von Genauigkeit erstaunen, in welchem diese Analysen mit der theoretischen Zusammensetzung übereinstimmen.

Ich habe erwähnt, daß die aus Barytsalz durch Destillation erhaltene Säure das Quecksilber reducirt, indem sie sich in Kohlensäure verwandelt.

Es ist klar, daß, wenn durch Zersetzung des Chlorals durch Alkalien noch eine andere organische Säure, z. B. Essigsäure, gebildet würde, diese, nach Zersetzung der Ameisensäure, an Quecksilberoxyd oder Oxydul gebunden zurückbleiben müßte.

Allein die Flüssigkeit, welche zurückblieb, reagirte nicht sauer, und Schwefelalkalien zeigten darin keine Spur Quecksilber an. Nur in dem Fall, wo die Säure salzsäurehaltig war, enthielt die nach der Zersetzung der Ameisensäure rückbleibende Flüssigkeit höchst geringe Spuren von Sublimat.

#### Zusammensetzung des Chlorals.

Die Ausmittelung der Zusammensetzung des Chlorals bot eine große Menge von Schwierigkeiten dar, nicht in Bezug auf die Analyse an und für sich, denn diese läßt sich mit Beachtung der Vorsichtsmaßregeln, die ich bei der Analyse des Chlorkohlenstoffs angegeben habe, leicht bewerkstelligen, sondern in Betreff der Aufgabe, die Zahlenresultate mit den Zersetzungsproducten und der theoretischen Zusammensetzung in Uebereinstimmung zu bringen. Diefß hing, wie man leicht erachten wird, lediglich mit der Reinheit des angewendeten Chlorals zusammen; allein diese Reinheit konnte durch kein anderes Mittel,

als durch die Analyse geprüft werden, so dafs, wenn irgend eine Operation vorgenommen wurde, welche den Zweck hatte, das Chloral von Wasser, Alkohol oder anhängender Salzsäure zu befreien, erst die Analyse Aufschlufs zu geben vermochte, ob dieser Zweck erreicht worden war oder nicht.

Das Chloral wurde, wie ich erwähnt habe, durch Waschen mit Schwefelsäure und Destillation über Baryt vom Wasser, Alkohol und anhängender Salzsäure befreit. Da die Analyse nicht befriedigend ausfiel, so mufste die ganze Operation wiederholt werden. Durch das Waschen mit Schwefelsäure konnte die Salzsäure nicht entfernt werden, und es ist klar, dafs es wohl durch Rectification über Kalk oder Baryt diesen Salzsäuregehalt verliert, dafür aber auch eine entsprechende Menge von neugebildetem Wasser aufnimmt, folglich nach der Rectification über Baryt und Kalk nochmals mit Schwefelsäure gewaschen und für sich rectificirt werden mufs.

Auf diese Weise sind die folgenden Analysen entstanden, deren Unterschiede in dem eben Angeführten ihre Erklärung finden; sie sind in der Reihenfolge zusammengestellt, in der sie gemacht wurden.

I. 0,315 Grm. lieferten bei 0° und 27" 4",5 98 C. C. Gas

II. 0,2915 - - - 1 - 27 4 ,5 89 - -

0,5045 lieferten 1,461 Chlorsilber.

III. 0,472 Grm. lieferten bei 6°,4 u. 27" 7",3 158 C. C. Gas

IV. 0,360 - - - 6 ,4 - 27 8 ,5 120 - -

1,037 Grm. lieferten 2,925 Chlorsilber.

V. 0,341 Grm. liefert. b. 7° u. 28" 127 C. C. Kohlensäure

VI. 0,3265 - - - 4 - 28 122 - -

0,947 lieferten 2,679 Chlorsilber.

Diese Resultate geben für 100 Theile folgende Zusammensetzung:

	I. II.	III. IV.	V. VI.
Kohlenstoff	20,009	16,654	17,636
Chlor	69,863	71,269	69,569
Sauerstoff	10,128	12,050	12,795

Hiernach lassen sich mehrere Formeln aufstellen, welche die gefundenen Verhältnisse mit geringen Abweichungen wiedergeben. Die folgende, welche mit den Resultaten der beiden letzten Versuche am besten übereinstimmt, schien mir aus einem sogleich näher entwickelten Grunde den Vorzug zu verdienen.

		100 Th.
9 Atome Koble	687,933	18,37
12 - Chlor	2655,900	70,09
4 - Sauerstoff	500,000	11,54
	<u>3843,833</u>	<u>100,00.</u>

Wie bereits gesagt, hat das Chloral die Eigenschaft, dafs es, wenn man es durch Alkalien zersetzt, unter Bildung eines Chlormetalls gänzlich in Chlorkohlenstoff und Ameisensäure zerfällt. Es war daher von Wichtigkeit zu erfahren, in welchem Verhältnisse der Chlorkohlenstoff zur Ameisensäure, oder, was dasselbe ist, das Chlormetall zu dem ameisensauren Salz gebildet wird.

Um dieses auszumitteln habe ich eine bestimmte Menge Chloral mit Aetzbaryt und Wasser gekocht, den überschüssigen Baryt durch einen Strom Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, um den aufgelösten kohlensauren Baryt niederschlagen, und dann filtrirt. Nach dieser Behandlung blieb also in der Flüssigkeit Chlorbaryum und ameisensaures Baryt aufgelöst; sie wurde abgedampft, und der trockne Rückstand in einer Platinschale bis zur Zerstörung des organischen Salzes geglüht. Aus der geglühten Masse, die unverändertes Chlorbaryum und kohlensauren Baryt enthielt, wurde das erstere Salz mit Wasser ausgezogen und sein Gewicht bestimmt. Der rückbleibende kohlensaure Baryt wurde ebenfalls in Chlorbaryum verwandelt und auf dieselbe Weise bestimmt.

4,130 Grm. Chloral lieferte auf diese Art 1,355 Chlor-

baryum. Der Baryt des ameisensauren Baryts, ebenfalls in Chlorbaryum verwandelt, betrug 2,920 Grm.

Das Chlor des Chlorbaryums verhält sich zu dem Chlor des Chlorals = 1 : 6, und die Menge des Baryums im Chlorbaryum zu dem im ameisensauren Baryt = 1 : 2,25.

Dieser Versuch, so wenig er auch auf strenge Genauigkeit Anspruch machen darf, indem das dazu verwendete Chloral nicht völlig rein war, scheint mir nichts destoweniger den Vorgang der Zersetzung des Chlorals und die Richtigkeit der gewählten Formel auf die folgende Weise zu bestätigen. Wenn man vom

Chloral	= 12	Chlor	+ 9	Kohlenstoff	+ 4	Sauerst.	abzieht
Chloralst.	= 10	-	+ 4	-			

so bleiben: 2 Chlor + 5 Kohlenstoff + 4 Sauerstoff.

Letztere geben, bei der Zersetzung durch Baryt, 1 Atom Chlorbaryum, und, indem zu dem vorhandenen Sauerstoff noch das eine Atom aus dem Baryt hinzutritt, 5 At. Kohlenoxyd, welche durch die Aufnahme von  $2\frac{1}{2}$  Atomen Wasser in  $2\frac{1}{2}$  At. Ameisensäure übergehen, und sich mit einer andern Portion Baryt verbinden. Dieser Theorie gemäß verhält sich das Chlor des Chlorbaryums zu dem Chlor des Chlorals = 1 : 6, und das Baryum des Chlorbaryums zu dem im ameisensauren Baryt = 1 :  $2\frac{1}{2}$ .

Ich habe die Analysen des Chlorals in dem Grade vielfältigt, daß die abweichenden Resultate mich noch jetzt in Ungewißheit über die wahre Zusammensetzung lassen. Die angeführte Formel habe ich nur deshalb vorgezogen, weil das Verhalten des Chlorals sich durch keine andere befriedigender entwickeln läßt. Diese Ungewißheit ist eine natürliche Folge von der Unmöglichkeit, das wahre Atomgewicht dieser Körper mit Sicherheit ausmitteln zu können. Andere Wege der Analyse, welche die Zeit und das Fortschreiten der Wissenschaften von selbst herbeiführen, werden diese Ungewißheit verringern.

In Beziehung auf die Bildung und Zusammensetzung

des Chlorals halte ich es für sehr wahrscheinlich, daß viele organische Körper sich wie der Weingeist zum Chlor verhalten werden. Ich habe schon früher (diese Annalen, Bd. XV S. 569 und 570) mich mit der Einwirkung des Chlors auf mehrere organische Säuren beschäftigt, und gefunden, daß concentrirte Essigsäure unter diesen Umständen ein Zersetzungsproduct liefert, welches die Augen zu heftigem Thränen reizt. Hr. Dumas wurde dadurch veranlaßt, von seiner Seite, Versuche über die Zersetzung der Essigsäure mittelst Chlor anzustellen; er hat darauf die Bildung einer besonderen Säure, der Chloroxalsäure, beschrieben \*). Was nun diesen Körper betrifft, von dessen Analyse uns Herr Dumas das Detail schuldig geblieben ist, so scheint es mir aus meinen eigenen Versuchen nicht zweifelhaft zu seyn, daß ihm das eigentliche hier erzeugte Product entgangen ist, und daß er uns nur mit den Zersetzungsproducten dieses neuen Körpers bekannt gemacht hat.

Untersuchung des durch Zersetzung des Chlorals entstehenden weissen Körpers.

Ich habe erwähnt, daß beim Vermischen des Chlorals mit Wasser sich Wärme entwickelt, und daß es zuerst zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt, die auf weiteren Zusatz von Wasser sich in eine weisse flockige Substanz verwandeln. Die Erzeugung dieses weissen Körpers scheint von besonderen Umständen abzuhängen. Ganz frisch bereitetes Chloral giebt beim Zusatz von Wasser diesen weissen Körper nicht immer. Läßt man es aber einige Tage stehen, so bleibt die Bildung desselben nie aus.

Versetzt man Chloral mit weniger Wasser, als nöthig ist, um Krystallisation hervorzubringen, so erstarrt ein Theil davon nach einigen Tagen zu einer weissen, ganz festen Masse.

\*) Diese Annalen, Bd. XX S. 169.

Direct erhält man diesen weissen Körper, wenn man den mit Chlor gesättigten Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure vermenget und einige Stunden in einem offenen Gefässe stehen läst. Das abgeschiedene Chloral erstarrt in diesem Fall gänzlich zu einer weissen, festen, porcellanartigen Masse. Diefs giebt ein sicheres Mittel ab, um zu sehen, ob bei der Bereitung des Chlorals die Sättigung des Alkohols mit Chlor erreicht worden ist oder nicht. Man vermischt einen kleinen Theil des Alkohols mit dem drei- bis vierfachen Gewichte Vitriolöl, und läst es in einem offenen Glasröhrchen stehen; wird die Flüssigkeit, die über der Schwefelsäure schwimmt, nach einigen Stunden nicht fest, so muls man mit dem Hineinleiten des Chlors noch fortfahren.

Nach diesen Verfahrensarten dargestellt, wird der weisse Körper von überschüssigem Chloral und anhängender Schwefelsäure durch anhaltendes Waschen mit heissem Wasser befreit, in welchem es nur in geringer Menge auflöslich ist.

Diese Substanz trocknet an der Luft zu einem blendend weissen Pulver aus, welches einen geringen, aber eigenthümlichen ätherartigen Geruch besitzt.

In kaltem Wasser, in siedendem Alkohol und Aether ist dieser Körper unauflöslich; er verflüchtigt sich an der Luft, wiewohl sehr langsam. Durch Salpetersäure wird er langsam und unter Aufbrausen zersetzt.

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und destillirt, geht eine klare, farblose Flüssigkeit über, welche alle Eigenschaften des Chlorals besitzt, aber nach mehreren Stunden oder Tagen wieder von selbst weils und fest wird. Bei dieser Destillation scheint aber ein kleiner Theil zersetzt zu werden, denn die Schwefelsäure schwärzt sich, und das Destillat enthält freie Salzsäure. Ganz dieselbe Erscheinung bemerkt man, wenn Chloral, mit Schwefelsäure gemengt, der Destillation unterworfen wird; die Schwärzung und Salzsäurebildung tritt aber nur  
dann

danu ein, wenn alles Chloral übergegangen ist, und scheint sich auf den Theil zu beschränken, den die Schwefelsäure aufgenommen hatte.

Destillirt man den weissen Körper für sich, so erhält man ein dickflüssiges, dem Chloral ähnliches Product, welches nach einiger Zeit wieder weifs und fest wird.

In ätzenden Alkalien löst er sich leicht auf, er wird davon vollkommen zersetzt. Unter den Producten, welche hierbei entstehen, gehört Ameisensäure und Chlorkohlenstoff; allein ihre Bildung scheint nach Verhältniß der Concentration des Alkali's verschieden zu seyn. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bemerkt man keinen Chlorkohlenstoff oder sehr wenig; statt dessen scheint sich ein anderer Körper zu erzeugen, der sich in dem Alkali mit bräunlicher Farbe auflöst. In dem Fall, wo sich bei seiner Zersetzung durch ätzende Alkalien Chlorkohlenstoff erzeugt, bleibt die Flüssigkeit klar und farblos.

Die Analyse liefs sich auf die gewöhnliche Art sehr leicht bewerkstelligen. Das Chlor wurde durch Glühen mit gebranntem Kalk, so wie bei den früheren Analysen, und der Wasserstoff und Kohlenstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd ausgemittelt:

0,500 Grm. lieferten 1,360 Chlorsilber = 67,102 Proc.  
0,300 - - b. 27" 7",5 u. 6°,4 C. = 100,6 C. C. Gas

Das bei dieser Analyse rückbleibende Kupferoxyd in Salpetersäure aufgelöst und durch salpetersaures Silber gefällt, gab 0,820 Chlorsilber = 67,102 Chlor.

0,400 Grm. liefert, aufserd. bei 7° u. 27",7 134 C. C. Gas.

Dieselbe Quantität gab in einer dritten Analyse das nämliche Resultat.

Bei den zwei letzten Analysen wurden bei jeder 0,042 Grm. Wasser erhalten = 10,5 Proc.

Der weisse Körper, der zu den beiden ersten Analysen verwendet wurde, war aus Chloral, welches weifs und trüb geworden war, durch Wasser erhalten worden. Bei der dritten war er aus dem durch Chlor zersetzten

Alkohol direct durch Vermischung desselben mit Schwefelsäure und Stehenlassen gewonnen.

Auf 100 Theile berechnet, erhält man:

I.	II. III.
17,686	17,603 Kohlenstoff
67,102	67,102 Chlor
1,166	1,166 Wasserstoff
14,046	14,129 Sauerstoff.

Diese Analysen lassen sich mit zwei Formeln in Uebereinstimmung bringen. Die Versuche, die ich zur Bewährtheit der einen oder andern angestellt habe, waren nicht entscheidend genug, um einer davon den Vorzug zu geben.

Nach der Formel:  $\text{Cl}^{12} \text{C}^9 \text{O}^2 + 2\text{OH}^2$ , erhält man in 100 Theilen:

17,83 Kohlenstoff
66,91 Chlor
0,62 Wasserstoff
14,64 Sauerstoff.

Nach der Formel:  $\text{Cl}^{14} \text{C}^3 \text{O}^2 \text{H}^2$ , erhält man:

17,280 C.
66,709
0,94
14,98.

Mit der ersteren stimmt der gefundene Wasserstoffgehalt nicht überein, denn dieser beträgt beinahe das Zweifache. Dieser Wasserstoffgehalt ist jedoch in allen Fällen geringer, als ihn die Analyse angiebt, denn zu dem erhaltenen Wasser ist noch das hygroskopische Wasser des Kupferoxyds hinzugekommen. Dieselbe Quantität Kupferoxyd, auf dieselbe Weise wie bei einer organischen Analyse behandelt, lieferte 0,015 Grm. hygroskopisches Wasser.

Zieht man diese 15 Milligramm. von den erhaltenen 42 Milligrammen ab, so erhält man für 100 Theile 0,75 Wasserstoff (so wie 14,461 und 14,545 Sauerstoff). Diese Quantität Wasserstoff ist immer noch größer als die theoretische Zusammensetzung angiebt.



Wäre diese Formel für das Atomenverhältniß des weißen Körpers richtig, so wäre er als ein, wahrscheinlich den Krystallen isomerisches Hydrat des Chlorals mit 1 Atome Wasser zu betrachten.

Nach der zweiten Formel wäre die Bildung des weißen Körpers mit einer gänzlichen Zersetzung des Chlorals verknüpft. In der That reagirte das Chloral sauer, aus welchem er sich gebildet hatte; allein das Wasser, womit der weiße Körper gewaschen wird, besitzt oder erhält selbst eine saure Reaction, und verliert sie nicht, auch wenn das Waschen noch so lange fortgesetzt wird. Durch das Wasser scheint er demnach zersetzt zu werden; es ist aber auch möglich, daß ihm diese Reaction angehört.

#### Oel des ölbildenden Gases.

Ohne bei der bekannten Bereitungsart des Oels zu verweilen, bemerke ich bloß, daß es durch trocknes Zusammenbringen von Chlor mit ölbildendem Gas dargestellt wurde. Man leitete das ölbildende Gas zuvor durch ein Gefäß, welches mit starker Kalilauge angefüllt war, um die beigemischte schweflige Säure hinwegzunehmen. Bei der Vereinigung beider Gasarten bemerkt man die Bildung von einer nicht unbeträchtlichen Menge Chlorwasserstoffsäure.

Ich habe früher (Geiger und Liebig's Magazin, Bd. XXXIV S. 49) einige Versuche über diesen Körper angestellt, und dabei gefunden, daß sich gleiche Volumina dieser Gase verdichten, so wie man es schon längst angenommen hatte; ich habe dabei bemerkt, daß das Wasser, über welchem die Verbindung vor sich ging, schwach sauer wird; ich habe damals die erzeugte Salzsäure dem Aetherdampf zugeschrieben, welcher das ölbildende Gas stets begleitet. Das Oel ist gelblich oder grün gefärbt; es ist aber in diesem Zustande nicht rein, sondern es enthält zwei Verbindungen, wovon die eine durch

heißes Wasser, durch Kali und Schwefelsäure zersetzt wird, während die andere von diesen Substanzen keine Veränderung erleidet.

Wenn man dieses unreine Oel mit Wasser abwäscht, und dieses Wasser mit Kali erhitzt, so nimmt es eine bräunliche Farbe an, gerade so wie das Waschwasser des sogenannten schweren Salzäthers, nur ist die Farbe heller.

Durch Kali wird das ungereinigte Oel ebenfalls braun, durch Schwefelsäure wird es schwarz und stößt Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aus. Destillirt man das unreine Oel mit viel Wasser, so verschwindet etwa der vierte Theil davon; das wäßrige Destillat enthält eine Menge freier Salzsäure und Essigäther, der ölige Körper, welcher überdestillirt, wird aber von Kali nicht weiter verändert. Ich habe den öligen Körper, so wie er durch Destillation des unreinen Oels mit Wasser gewonnen wird, mit concentrirter Kalilauge, und alsdann mit Wasser so lange gewaschen, bis es vollkommen klar und durchsichtig wurde. Bei dem Behandeln mit Kali wird es nämlich trübe und undurchsichtig.

Es wurde alsdann mittelst einer Pipette von dem darüber schwimmenden Wasser getrennt und mit dem sechs- bis achtfachen Volumen Vitriolöl gemengt. Bei der Destillation dieses Gemenges bemerkte man eine geringe Entwicklung von Salzsäure, und die Schwefelsäure bräunte sich; es wurde deshalb mit Kali und Wasser auf's Neue gewaschen, und, um es vollkommen rein zu erhalten, mit Vitriolöl vermischt und darüber abgezogen.

Bei dieser zweiten Destillation blieb das Oel und das Vitriolöl wasserhell, und man bemerkte keine Spur von Salzsäure.

In diesem reinen Zustande besitzt das Oel ein specifisches Gewicht von 1,247 bei 18° C.; sein Siedpunkt ist 82°,4.

In Beziehung auf die Bestimmung des Siedpunkts

dieser Flüssigkeit habe ich eine auffallende Beobachtung gemacht. Die angegebene Temperatur ist nämlich erhalten worden, indem man das reine wasserfreie Oel in einem trocknen Glasgefäße, in welches man noch einige Stücke Platindraht gebracht hätte, erhitzte. Da das Oel durch Erhitzen mit Wasser keine Veränderung erleidet, so schien ein Wassergehalt hierbei ganz gleichgültig zu seyn. Wenn man aber das Oel mit Wasser übergießt, und dieses alsdann bis zum starken Sieden des Oels, welches darin herumschwimmt, erhitzt, so steigt die Temperatur nie höher als  $75^{\circ},66$  C.

Ich habe dieselbe Erfahrung bei der Bestimmung des Siedpunktes des erwähnten Chlorkohlenstoffs gemacht. Dieser Körper siedet bei  $60^{\circ},8$  bei  $28''$  B.; wenn man ihn aber mit Wasser vermenget zum Sieden bringt, so ist die Temperatur nicht höher als  $57^{\circ},3$ . Dem Geruch und den übrigen Eigenschaften des Oels nach, habe ich, nach der Kenntnifs von der Zusammensetzung des Chlorkohlenstoffs, geglaubt, dafs es mit demselben identisch sey; allein es ist auch von diesem in seiner Zusammensetzung noch außerdem verschieden.

Wie man weiß, erhält man, nach Wöhler's Versuchen, ebenfalls diesen Körper, wenn ölbildendes Gas mit mehreren Chloriden, namentlich mit dem von H. Rose entdeckten Antimonsuperchlorid, zusammenbringt. Da nach dieser Bereitungsart sich ebenfalls der erwähnte Chlorkohlenstoff bilden konnte, und dieser leicht mit dem Oel des ölbildenden Gases verwechselt werden kann, so schien es wichtig genug, durch neue Versuche darüber zu entscheiden. Wöhler fand nun bei Wiederholung seiner Versuche, dafs der Körper, der hier entsteht, mit dem Oel vollkommen gleiche Eigenschaften besitzt.

Das Oel läßt sich leicht entzünden und brennt mit gelblichweißer Flamme, deren unterer Saum grün gefärbt ist.

Wenn man in einer trocknen Glasröhre Kalium mit

dem Oel übergießt, so entwickeln sich beständig Gasblasen; bei schwachem Erwärmen nimmt die Gasentwicklung zu, das Kalium bläht sich plötzlich zu seinem vielfachen Volumen auf, und verwandelt sich in eine weisse poröse Masse, von welcher alles übrige Oel, wie von einem Schwamm eingesaugt wird.

Das sich entwickelnde Gas brannte mit trüber Flamme, welche, wahrscheinlich von beigemischtem Oel, einen grünen Saum hatte; das Gas, was sich bei gewöhnlicher Temperatur entwickelte, war nicht leuchtend, es brannte mit einer blassen, rein grünen Flamme. Auch das Gas, welches bei Erwärmung sich zuletzt entwickelt, war nicht leuchtend und die Flamme grün gefärbt.

Das beim Erwärmen Entwickelte wird zum Theil durch Chlor verdichtet, es scheint demnach ein Gemenge von ölbildendem Gas und Wasserstoffgas zu seyn.

Uebergießt man die rückbleibende poröse Masse mit Wasser, so scheidet sich, indem das Chlorkalium aufgelöst wird, der größte Theil des Oels wieder ab, es ist aber undurchsichtig und weiss. Auch wenn ein großer Ueberschuss von Kalium genommen wird, so daß die rückbleibende Masse sich mit Wasser entzündet, so bleibt nichts destoweniger ein großer Theil des Oels unzersetzt zurück. Wenn das Gas, welches sich beim Erwärmen des Oels mit Kalium entwickelt, reines ölbildendes Gas wäre, so liegt die Idee sehr nahe, diesen Versuch als ein Mittel zur Analyse des Oels zu benutzen. Bei näherer Berücksichtigung aller Umstände überzeugt man sich aber bald, daß dieser Versuch nichts lehren würde.

Die Zusammensetzung des Oels mag seyn wie sie will, so muß man immer zugeben, daß Chlor und ölbildendes Gas darin enthalten sind.

Wenn man nun Kalium damit zusammenbringt, so wird sich eine Quantität Gas entwickeln, die dem Volumen des Wasserstoffs genau gleich ist, den das Kalium aus Wasser entbinden würde.

Wenn aber das Oel noch eine andere Verbindung, gleichviel in welchem Verhältniß, enthält, z. B. irgend eine Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff, die durch Kalium nicht zersetzt wird, so wird eine bestimmte Menge von Kalium nichts destoweniger ein und dasselbe Volum Gas aus der durch Kalium zersetzbaren Verbindung entwickeln. Man muß bei diesem Versuche wohl berücksichtigen, daß man gezwungen ist, stets einen Ueberschuß von Oel anzuwenden, weil, wenn Kalium zurückbleibt, die Volumina des Gases nicht vergleichbar sind.

Ich habe deshalb auf diese Controlle verzichten müssen. Der Chlorgehalt des Oels wurde, wie bei den früheren Verbindungen, und der Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd auf die gewöhnliche Art bestimmt.

0,951 Grm. lieferten 2,748 Chlorsilber = 71,33 Proc.

Chlor.

I. 0,355 Grm. liefert, bei  $27^{\circ}9',3$  u.  $8^{\circ},6$  = 158 C. C. Gas

II. 0,3215 - - - 27 9 ,3 - 7 = 139 - -

III. 0,211 - - - 27 4 - 2 = 92,8 - -

IV. 0,1545 - - - 27 4 - 1 = 67 - -

Bei der dritten und vierten Analyse wurden bei der ersten 0,051 Grm., und bei der andern 0,069 Grm. Wasser erhalten.

Zuletzt wurde, um die Quantität des erzeugten Wassers mit größerer Genauigkeit bestimmen zu können, 0,502 Gramm Oel mit Kupferoxyd verbrennt und 0,170 Grm. Wasser erhalten.

Nach diesen Analysen ist erhalten worden für 100 Theile:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
I.	23,4136	III. 3,6785
II.	22,8773	IV. 3,6677
	III. 23,32	V. 3,7628.
	IV. 23,7433	

Im Mittel hat man demnach 3,70 Proc. Wasserstoff

erhalten. Nach der gewöhnlichen Ansicht besteht aber diese Verbindung aus gleichen Atomen Chlor und Kohlenwasserstoff, und man hätte von 100 Th. 4,02 Wasserstoff erhalten müssen. Man kann hier einwerfen, daß der Unterschied von 3,70 und 4,02 nicht groß sey, und leicht in einem Fehler in der Analyse liegen könne; allein diese Zahl wurde durch drei übereinstimmende Versuche erhalten, und man muß erwägen, daß, der Natur dieser Analysen nach, wenn das Oel 4 Proc. Wasserstoff in der That enthält, man 4 und einen Bruchtheil mehr hätte erhalten müssen.

Das Kupferoxyd, womit die Verbrennung bewerkstelligt wird, kann in die Röhre nicht heiß eingefüllt werden, weil die Kugel, worin die Flüssigkeit eingeschlossen ist, offen bleibt, es ist mithin klar, daß zu dem Wasser, welches die Verbrennung des Wasserstoffs liefert, noch dasjenige Wasser hinzukommt, welches das Kupferoxyd während seines Erkaltens angezogen hatte. Wenn man aber in diesem Fall auch annimmt, daß das Kupferoxyd absolut wasserfrei gewesen sey, so wären immer noch 15 Milligramm. verloren gegangen; dies halte ich durchaus nicht für wahrscheinlich, da man, wie bemerkt, wenigstens 30 Milligrammen Wasser auf 0,502 Grm. anstatt 0,170, nämlich 0,200 Grm. hätte mehr erhalten müssen, wenn das Oel 4 Proc. Wasserstoff in der That enthielte.

Wenn man bei dem Wägen der Chlorcalcium-Röhre, worin das Wasser aufgefangen worden ist, nicht auf den Umstand Rücksicht nimmt, daß es nach vorhergegangener Verbrennung mit Kohlensäure angefüllt ist, so wird man immer ein unrichtiges Resultat erhalten, man darf nie versäumen das Chlorcalcium-Röhrchen von der Kohlensäure zu entleeren, indem man mit dem Munde atmosphärische Luft hindurchzieht.

Betrachtungen anderer Art geben dieser Analyse noch einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit. Es ist nämlich gewiß, daß bei der Einwirkung des Chlors auf das

ölbildende Gas Chlorwasserstoffsäure gebildet wird; es ist hierbei ganz gleichgültig, ob man die Gase wasserfrei oder wasserhaltig mit einander mischt; man kann diese Salzsäure dem Aetherdampfe zuschreiben, welcher das Gas stets begleitet: ich habe es auch früher gethan, allein bei näherer Betrachtung hat man keinen Grund anzunehmen, dafs der Aetherdampf leichter als das ölbildende Gas vom Chlor zersetzt werde.

Ich habe gegen diese Zusammensetzung des Oels noch einen ändern sehr wichtigen Einwurf zu machen, dies ist die lehrreiche Erfahrung, welche Mitscherlich gemacht hat, dafs es bei Gegenwart von Wasser und Sonnenlicht in Salzsäure und Essigäther zersetzt wird \*).

Diese Erfahrung ist richtig, wenn sie auf das ungereinigte Oel bezogen wird; denn man erhält diese Producte nicht nur durch die Einwirkung des Sonnenlichts, sondern geradezu, wenn man es mit Wasser destillirt.

Vollkommen reines Oel wird aber durch Destillation mit Wasser nicht im Geringsten zersetzt, auch habe ich bei der Aussetzung mit Wasser an das Sonnenlicht nicht bemerkt, dafs das Wasser eine saure Reaction angenommen hätte.

Dieser Versuch wurde freilich im Winter angestellt, gehört aber dazu noch Sommerwärme, so hat man das Sonnenlicht nicht nöthig. Ich glaube überhaupt, dafs die räthselhaften Wirkungen des Sonnenlichts, die lebenden organischen Wesen hierbei ausgeschlossen, sich ohne Ausnahme auf Wärmephänomene reduciren lassen. Es ist mir begegnet, dafs Flaschen, die mit Chlor und Wasserstoff angefüllt waren, in der warmen Hand explodirt sind, an Orten, wo kein Lichtstrahl darauf fallen konnte. Ich will noch eine andere Stütze für diesen Satz anführen.

Jedermann weifs, dafs wenn Chlor durch das ge-

\*) Diese Annalen, Bd. XIV (90) S. 538.

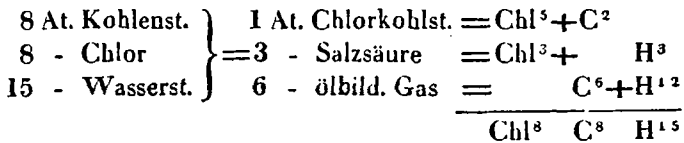
wöhnliche Oel im Sonnenlicht geleitet wird, man Salzsäure und festen Chlorkohlenstoff erhält.

Man kann diesen Körper aber eben so leicht gewinnen, wenn man das ungereinigte Oel mit Chlor sättigt, und es dabei beständig seinem Siedpunkt nahe hält. Mit dem Hineinleiten des Chlors fährt man so lange fort, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt.

Man erhält eine bedeutende Quantität festen Chlorkohlenstoff, der aus der Flüssigkeit beim Erkalten herauskrystallisirt, sie enthält aber noch eine große Menge davon aufgelöst, die man durch starkes Abkühlen abscheiden kann; es ist mir aber nie gelungen, alles Oel in festen Chlorkohlenstoff zu verwandeln, man sieht davon den Grund nicht ein, wenn es eine gleichförmige Verbindung ist, wie man gewöhnlich annimmt.

Es fällt mir so schwer, wie jedem Andern, sich von einer einfachen Vorstellungsweise, an die man einmal gewöhnt ist, loszureißen; ich habe mir wenigstens alle Mühe gegeben, meine eigenen Versuche zu widerlegen, wiewohl ohne Erfolg.

Nach der erwähnten Analyse läßt sich das Oel des ölbildenden Gases als eine Verbindung von 1 Atom des beschriebenen Chlorkohlenstoffs mit einer andern Substanz betrachten, die aus 3 At. Chlorwasserstoffsäure und 6 At. ölbildendem Gas besteht. Das Verhältniß seiner Elemente würde demnach seyn:



In dieser Formel ist mir nichts unangenehm, als daß der oft citirte Chlorkohlenstoff wieder darin figuriren muß.



## Chlor und Aether.

Bei den Versuchen über die obigen Körper, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol und Schwefeläther entstehen, muß ich mich mit dem allgemeinen Resultate begnügen, daß sie weder unter sich, noch mit dem Oel des ölbildenden Gases hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in Beziehung stehen.

Während dieser Arbeit sind mir nämlich von Hrn. Dumas analytische Resultate einer ganz gleichen Arbeit, mit welcher er sich beschäftigt, brieflich mitgetheilt worden. Diefs muß mich natürlich abhalten, meinem ausgezeichneten Freunde, dessen Talente in allen Ländern eine so gerechte Anerkennung finden, vorzugreifen; ich habe deshalb die meinigen zurückbehalten.

Die Sättigung des Aethers mit Chlor ist eine Operation, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht ausgeführt werden kann, denn es kann dabei die Entzündung einer jeden Blase Chlorgas in dem sich erwärmenden Aether nicht vermieden werden. Ein Theil davon wird ganz zersetzt, so daß man zuletzt eine schwarze theerartige Masse übrig behält. Ich habe das Entzünden des Aethers auf die Weise verringern, aber doch nicht ganz vermeiden können, daß ich ihn bis auf zehn Grade unter dem Gefrierpunkt des Wassers abkühlte.

Wenn der größte Theil des Chlors gesättigt ist, so hört die Entzündlichkeit auf; bei dem weiteren Durchleiten des Chlors wurde die Flüssigkeit bis zum Sieden erwärmt, und so lange damit fortgefahren, als man noch Salzsäurebildung bemerkte.

Das ölartige Product, nachdem es rectificirt worden, besitzt einen eigenthümlichen aromatischen, dem festen Chlorkohlenstoff ähnlichen Geruch, sein specifisches Gewicht ist 1,611 bei 18°. Es siedet bei 139° C.

Durch Waschen mit Wasser nimmt sein Volumen nicht ab, eben so wenig durch Behandlung mit concentrirter Kalilauge. Mit Vitriolöl kalt geschüttelt, schwimmt

er oben auf, und wird davon nicht verändert. Damit destillirt, bemerkt man Salzsäureentwicklung, ein kleiner Theil davon wird zerlegt, das Vitriolöl schwärzt sich und das übrige geht unverändert über.

Vermischt man diese Verbindung mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so entsteht ein starker Niederschlag von Chlorkalium, setzt man alsdann viel Wasser hinzu, so schlägt sich ein ölartiger Körper von aromatischem Geruch nieder, der wahrscheinlichweise ein neuer Chlor-kohlenstoff, ist.

#### Schwerer Salzäther.

Mit diesem Namen bezeichnet man gewöhnlich den öligen Körper, den man durch Destillation mit Schwefelsäure, Braunstein, Kochsalz und Alkohol erhält, und der zurückbleibt, oder den man erhält, wenn Alkohol kalt mit Chlor gesättigt, mit Wasser vermischt und der sich abscheidende ölige Körper so lange damit gewaschen wird, bis sich nichts mehr davon auflöst. Die freie Salzsäure, welche diesem Körper anhängt, darf man ihm, ohne das er verändert wird, durch Kali nicht entziehen; am leichtesten befreit man ihn davon, wenn man ihn mit Wasser vermischt und über feingepulverten Braunstein rectificirt. Man erhält von diesem Körper die größte Menge, wenn man den mit Chlor kalt gesättigten Alkohol mit seinem gleichen Volumen Wasser vermischt, und ohne den niederfallenden öligen Körper abzusondern, geradezu über Braunstein rectificirt. Man bemerkt dabei eine besondere Erscheinung. Der Braunstein scheint sich nämlich in der sehr sauren Flüssigkeit zu einem dunkelgrünen Liquidum aufzulösen, nach einigen Secunden wird aber das Ganze hellbraun, es erhitzt sich, und in dem Grade, das Entzündung mit rother Flamme eintritt. Um eine Explosion zu vermeiden, muß man die Retorte in kaltes Wasser stecken, oder dem Gemenge nach und nach etwas kaltes Wasser zusetzen.

Bei der Destillation geht zuerst eine Flüssigkeit über, die reich an Essigäther ist, so daß er sich abscheiden läßt, wenn man sie vorher über Chlorcalcium rectificirt und nachher Wasser zusetzt.

Bei fortgesetzter Destillation erhält man reinen säurefreien, schweren Salzäther, der vom Wasser keine weitere Veränderung erleidet. Sobald aller schwere Salzäther übergegangen ist, überzieht sich der Hals der Retorte und die ganze innere Fläche der Vorlage mit feinen durchsichtigen Nadeln, die in allen ihren Eigenschaften mit dem festen Chlorkohlenstoff übereinstimmen. Diese Erscheinung ist nie ausgeblieben.

Durch Schwefelsäure wird er zersetzt; ich habe die näheren Umstände dieser Zersetzung schon früher mit einigen Worten angedeutet. Vermischt man ihn mit einer Auflösung von Kali in Alkohol und, setzt alsdann Wasser zu, so erhält man den beschriebenen Chlorkohlenstoff, der sich in öligen Tropfen abscheidet.

Uebergießt man in einer Retorte Kalihydrat mit diesem schweren Salzäther, so erhitzt er sich damit sehr stark, er kommt in heftiges Sieden, und man erhält einen neuen öligen Körper, dessen Eigenschaften von denen des schweren Salzäthers sehr verschieden sind.

Der schwere Salzäther siedet bei  $112^{\circ}$ , doch schien mir dieser Siedpunkt zuweilen einige Grade höher zu seyn; sein spec. Gewicht ist 1,227 bei  $18^{\circ}$ .

Der ölige Körper, den man durch Destillation mit Kali daraus erhält, siedet bei  $104^{\circ}$ , und sein spec. Gewicht ist bei  $18^{\circ}$  1,074; das letztere ist ohne weitere Reinigung bestimmt worden.

#### Chlor und Essiggeist.

Ehe ich den Essiggeist der Behandlung mit Chlor unterwarf, schien es mir von Wichtigkeit zu seyn, seine Zusammensetzung mit Genauigkeit auszumitteln.

Von diesem Körper haben Macaire und Marcet

eine Analyse bekannt gemacht. Diese Chemiker haben gefunden, daß er in 100 Theilen ans

55,30 Kohlenstoff

8,20 Wasserstoff

36,50 Sauerstoff

bestehe; über die Reinheit der zur Verbrennung verwendeten Substanz läßt sich kein Urtheil fällen, denn sie haben weder seinen Siedpunkt, noch specifisches Gewicht angegeben.

Derosne hat sein spec. Gewicht zu 0,79

Proust - - - - - 0,88

Chenevix - - - - - 0,78

Tromsdorff - - - - - 0,75

Gmelin - - - - - 0,82

gefunden. Sein Siedpunkt ist nach

Chenevix 59° C.

nach Gmelin 56,25

Nach den gewöhnlichen Vorschriften wird das Product der Destillation von Bleizucker mit Kali vermischt, worauf sich der Essiggeist abscheidet, von dem brenzlichen Oel getrennt, und entweder über kohlen-saures Kali oder über Chlorcalcium rectificirt.

Nach Gmelin zieht man das Destillat über Kalkbrei, und sodann zwei Mal zur Verharzung des brenzlichen Oels über chlorigsauren Kalk ab. Die Rectification über chlorigsauren Kalk muß man aber durchaus vermeiden, weil dieser Körper den Essiggeist gänzlich zersetzt und ihn mit einem andern Producte verunreinigt.

Die genaueste Arbeit über diesen Körper ist von Mateucci in den *Annales de chim.* T. 46 p. 429 bekannt gemacht worden. Seine Versuche haben den Ansichten über die Zusammensetzung des Essiggeistes eine ganz neue Richtung gegeben.

Mateucci hat den Essiggeist, von welchem er aber weder den Siedpunkt noch das spec. Gewicht angegeben,

einer neuen Analyse unterworfen. Seine Zusammensetzung ist nach M. in 100 Theilen:

6,4039 = 3 Vol. Hydrog.

59,8600 = 5 - Carb.

33,7361 = 1 - Oxyg.

und er läßt sich nach ihm betrachten als eine Verbindung von Essigsäure mit 6 Proportionen ölbildendem Gas oder einem Körper, der dieselbe Zusammensetzung wie dieser Kohlenwasserstoff besitzt.

»Nach Mateucci wird der Essiggeist sich selbst überlassen zersetzt, die Aussetzung von einigen Minuten an die Luft reicht hin, um ihn sauer und milchig zu machen, es bildet sich Essigsäure und eine Substanz von öllartiger Beschaffenheit.«

»Mit Kali und Kalk zersetzt er sich ebenfalls in der Wärme, diese Basen werden in essigsaure Salze verwandelt, und man erhält dieselbe öllartige Substanz.«

»Durch Chlor wird er in einen öllartigen Körper zersetzt, der beim Zusatz von Wasser beinahe fest wird. Das Wasser nimmt Salzsäure und Essigsäure auf. Mateucci hält die durch Chlor erzeugte öllartige Substanz für eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, analog dem Naphthalin oder dem Weinöl; er hat darin kein Chlor entdecken können.«

Nach diesen Versuchen hätten alle früheren Darstellungsarten keinen Essiggeist, sondern bloß den öllartigen Körper liefern dürfen.

In diesen Versuchen, von welchen ein ausgezeichnete französischer Chemiker, der die Analyse des Essiggeistes ebenfalls gemacht hatte, sagt: *dafs sie nichts zu vermüthen übrig lassen* (*Annales de chim. T. 47 p. 203*), ist jedes Wort ein Irrthum.

Ich habe sie mit der größten Behutsamkeit wiederholt, und kann in Wahrheit die Möglichkeit nicht begreifen, wie man zu denselben Resultaten und Schlüssen mit Mateucci gelangen kann.

Wenn man Bleizucker der trocknen Destillation unterwirft, so erhält man zuerst mit dem Krystallwasser des Salzes etwas Essigsäure. Wenn man alsdann die Vorlage wechselt, so geht ein brennbares, kaum gefärbtes Liquidum über, welches schwach sauer reagirt. Es wird im Wasserbade abgezogen, das Destillat mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt und auf's Neue rectificirt. Man setzt der übergegangenen Flüssigkeit auf's Neue Wasser zu und wiederholt die Rectification so oft, bis die rückständige Flüssigkeit durchaus keinen Geschmack mehr nach brenzlichem Oel besitzt, und bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt.

Bei jeder neuen Destillation bleibt auf der rückständigen Flüssigkeit ein oder mehrere Tropfen eines empyreumatischen Oels zurück, welches den Essiggeist so wie das Fuselöl den Weingeist stets begleitet und von demselben nur schwer zu trennen ist.

Auf dem angegebenen sehr langweiligen Wege gelingt, aber diese Trennung von Oel und Essigsäure vollkommen, ohne dafs man nöthig hat dazu ein Alkali anzuwenden. Der hier erhaltene Essiggeist mufs noch vom Wasser befreit werden.

Zu diesem Zwecke bringt man ihn in ein gewöhnliches Propfenglas und setzt Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium hinzu, so dafs dieses von der Flüssigkeit kaum bedeckt ist; man läfst es in diesem Zustande einige Tage stehen, gießt die Flüssigkeit alsdann von dem Chlorcalcium ab und rectificirt sie im Wasserbade über einer neuen Quantität dieses Salzes. Man erhält ihn alsdann von constantem Siedpunkt.

Dieser reine Essiggeist siedet bei  $55^{\circ},6$ , sein specifisches Gewicht ist bei  $18^{\circ}$   $0,7921$ .

Sein Geruch ist eigenthümlich durchdringend; er besitzt keine Aehnlichkeit mit dem des Aethers oder Alkohols, hingegen ist er entfernt der Essignaphta ähnlich.

Sein

Sein Geschmack ist wie der aller sehr flüchtigen Substanzen, und schwer zu beschreiben.

Im Wasser, Alkohol und Aether ist er in allen Verhältnissen auflöslich, er entzündet sich leicht und brennt mit einer stark leuchtenden Flamme. Bei seinem Verbrennen wird keine Essigsäure erzeugt. An der Luft wird er weder trübe noch sauer; eine Portion, die seit mehreren Monaten in einem mit Luft halbgefüllten Gefäße steht, ist ganz unverändert geblieben.

Durch Alkalien wird er weder in der Hitze, noch in der Kälte im Geringsten verändert; er schwimmt auf concentrirter Kalilauge, ohne sich damit zu vermischen. Trocknes Aetzkali damit erhitzt, bewirkt weder die Scheidung einer öligen Substanz, noch sonst eine Färbung oder Veränderung. Ich habe übrigens bemerkt, daß eine Absorption von Sauerstoff stattfindet, wenn man einige Stücke Aetzkali mit sehr wenig Essiggeist in einem mit Luft gefüllten Gefäße, z. B. in einem Kolben, stehen läßt. Verschließt man den Kolben mit einer gebogenen Glasröhre, die in Wasser taucht, so steigt das Wasser in die Höhe. Diefs bemerkt man aber vorzüglich nur, wenn der angewandte Essiggeist nicht ganz rein war, sondern noch brenzliches Oel enthielt.

Der Essiggeist nähert sich in seinen Eigenschaften dem Alkohol darin, daß er sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen läßt; er gleicht aber darin dem Aether, daß die meisten Salze, die im Alkohol auflöslich sind, von demselben nicht aufgenommen werden. So löst er z. B. keine Spur von Chlörcalcium auf. Da die Alkalien keine Einwirkung auf den Essiggeist ausüben, so kann man sich derselben ohne weiteres zur Reinigung desselben von Säuren bedienen.

Mit concentrirter Schwefelsäure mischt er sich mit Wärmeentwicklung, man erhält daraus, wie man weiß, durch Destillation keinen Aether; wenn man das Gemenge

beider mit Wasser vermischt und mit kohlenurem Baryt neutralisirt, so bleibt in der Flüssigkeit ein auflöliches Barytsalz, wahrscheinlich weinschwefelsaurer Baryt, zurück; ich habe aber dieses Salz nicht näher untersucht.

Die Analyse dieses Körpers läßt sich mit Hilfe des von mir beschriebenen Apparats mit Leichtigkeit ausführen. Das Detail dieser Operation ist zu bekannt, als daß ich es hier wiederholen dürfte.

I.	0,589	Subst. lieferte	1,330	Kohlensäure u.	0,555	Wasser
II.	0,529	-	-	1,185	-	0,289
III.	0,793	-	-	1,779	-	0,918

Diese Analysen gaben, auf 100 Theile berechnet:

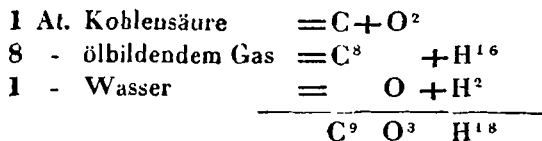
I.	II.	III.	
62,498	61,936	62,018	Kohlenstoff
10,470	10,460	10,430	Wasserstoff
27,041	27,604	27,552	Sauerstoff

Wenn man diese Zahlen auf Atome berechnet, so erhält man für die theoretische Zusammensetzung:

In 100 Th.	
3 Atome Kohlenstoff	62,52
6 - Wasserstoff	10,27
1 - Sauerstoff	27,21.

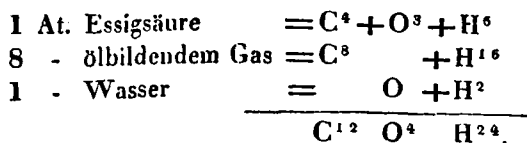
Wenn man sich gefällt diesen Körper als eine Zusammensetzung von bekannten Verbindungen zu betrachten, so hat man hier die Wahl unter mehreren, von denen besonders zwei der Aufmerksamkeit werth sind.

Nach der einen läßt sich der Essiggeist als eine Verbindung von:



nach der andern als eine Zusammensetzung von:





Nach diesen Formeln wäre der Essiggeist dem schwefelsäurehaltigen Weinöl analog, dessen Zusammensetzung nur darin abweicht, daß es 2 Atome Säure enthält.

Wenn man zur Zusammensetzung des Essiggeistes

$\text{C}^3 \text{H}^6 \text{O}$  ein Atom Kohlensäure

addirt  $\text{C} \quad \text{O}^2$ , so hat man genau die Zusammen-

setzung  $\text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^3$  der Essigsäure. Man könnte demnach die Essigsäure als kohlen sauren Essiggeist betrachten, oder bei der Zersetzung eines essigsauren Salzes dürfte nichts als Essiggeist und ein kohlen saures Salz entstehen.

Man kann sich von dieser Thatsache, welche ich für die Zusammensetzung des Essiggeistes als sehr wichtig betrachte, leicht überzeugen, wenn man zur Darstellung desselben ein Salz wählt, dessen Base nicht reducirt ist.

Wenn man z. B. sehr reinen und sehr trocknen essigsauren Baryt der Destillation unterwirft, so erhält man ein ganz ungefärbtes Destillat, welches gänzlich aus Essiggeist besteht und Lackmuspapier nicht röthet. Der Rückstand ist kohlen saurer Baryt, welcher durch eine Spur Kohle weißgrau gefärbt ist.

Treibt man den Essiggeist durch eine glühende Röhre, so erhält man eine Menge brenzliches Oel, welches alle Eigenschaften von dem empyreumatischen Oel besitzt, das den Essiggeist begleitet; es setzt sich in der Röhre Kohle ab, und es erzeugt sich dabei etwas Wasser. Man kann demnach nicht daran zweifeln, daß dieses Oel und die Kohle durch Zersetzung des Essiggeistes entsteht, und nicht der Zersetzung der Essigsäure angehört.

Berzelius, eben so bewundernswürdig in seinen

Arbeiten wie in seinen Schlüssen, sagt in seinem Lehrbuche, deutsche Ausgabe, 2. Bd. S. 819, bei der Bereitung des Bleiweißes: »Wie der Essig dabei wirkt, ist nicht hinreichend ausgemittelt. Versuche, die in diesen letzteren Jahren im Großen angestellt worden sind, haben gezeigt, daß, je besser die Luft ausgeschlossen wird, desto schöner das Bleiweiß ausfällt; man hat also Ursache zu vermuthen, daß der Essig sowohl den Sauerstoff als die Kohlensäure für das Bleiweiß liefert, wobei er vermuthlich in dieselbe ätherartige Flüssigkeit verwandelt wird, die man erhält, wenn essigsäure Metallsalze destillirt werden.« Was das Letztere betrifft, so wird diese Vermuthung durch die Zusammensetzung des Essiggeistes sehr wahrscheinlich.

Erhitzt man den Essiggeist mit einer Auflösung von chlorigsaurem Kalk, so entsteht in der Flüssigkeit bei schwachem Erwärmen ein starker Niederschlag von kohlensaurem Kalk, und es geht bei der Destillation ein ölartiger Körper über, welcher mit dem beschriebenen Chorkohlenstoff identisch ist.

Leitet man durch Essiggeist trocknes Chlorgas, so wird dieses unter Erwärmung in Menge verschluckt, es entwickelt sich hierbei durchaus nichts wie salzsaures Gas. Das Ansehen der Flüssigkeit verändert sich nicht; und wenn der Essiggeist wasserhaltig war, sieht man, daß sich die Flüssigkeit in zwei Schichten theilt.

Sobald die Absorption sich verminderte, wurde die Flüssigkeit erwärmt und beständig dem Siedpunkte nahe gehalten, während fortwährend so lange Chlor durchgeleitet wurde, bis sich keine Salzsäure mehr bildete.

Die rückbleibende, schwere, ölartige Flüssigkeit ist im Wasser nicht auflöslich, dieses nimmt nur eine kleine Quantität Salzsäure auf, die dem Körper noch anhängt.

Sie besitzt anfänglich einen gemischten, dem festen Chlorkohlenstoff und dem Oel des ölbildenden Gases ähnlichen Geruch; dieser wird aber in einigen Augen-

blicken so durchdringend, daß man beinahe die Besinnung verliert. Die Augen werden dabei zu heftigem Thränen gereizt.

Sein spec. Gewicht ist 1,331 bei 18°; seinen Siedpunkt habe ich nicht bestimmt.

Durch Vitriolöl und Aetzkali wird dieser Körper in der Kälte nicht zersetzt; in der Wärme scheinen hingegen durch diese Substanzen eigenthümliche Producte zu entstehen.

Mateucci hat in dem durch Chlor entstehenden Körper diesen Bestandtheil nicht nachweisen können. Die folgende Analyse hat kein anderes Interesse, als daß sie den Chlorgehalt aufser Zweifel setzt.

0,392 Grm. dieses Körpers lieferten, nach der oft erwähnten Methode, über glühenden Kalk geleitet, 0,836 Chlorsilber.

0,205 Grm. lieferten ferner bei  $-1^{\circ},2$  und  $27'' 6'''$  107,2 C. C. Kohlensäure. Dieselbe Quantität gab 0,053 Wasser. Dies gibt in 100 Theilen:

52,6	Chlor
28,0	Kohle
2,8	Wasserstoff
16,6	Sauerstoff.

In der folgenden Tabelle habe ich den Siedpunkt und das specifische Gewicht der in dieser Abhandlung erwähnten Körper zur leichteren Uebersicht nochmals zusammengestellt.

	Siedpunkt.	Spec. Gew.
Chlorkohlenstoff . . . . .	60°,8	1,480 bei 18°
Chloral . . . . .	94 ,4	1,502 - -
Oel des ölbildenden Gases . .	82 ,4	1,247 - -
Schwerer Salzäther . . . . .	112	1,227 - -
Mit Kali destillirt. schwer. Salzäther	101	1,047 - -
Chlorverbindung aus dem Aether	139	1,611 - -
Chlorverbindung aus d. Essiggeist	1,331	- -

## N a c h s c h r i f t.

In dem Augenblicke, als ich im Begriff stand obige Abhandlung an Prof. Poggendorff einzusenden, erhielt ich das Octoberheft 1831 der *Annales de chimie et de physique*. Dasselbe enthält zwei Abhandlungen, die eine von Soubeiran, die andere von Dumas, welche beide mit meiner Arbeit in sehr naher Beziehung stehen. Obgleich diese beiden Chemiker Resultate erhalten haben, die von den meinigen sehr verschieden sind, so hat mich dieser Widerspruch dessen ungeachtet nicht bewogen, weder eine meiner Analysen zu wiederholen, noch irgend eine Bemerkung hinzuzufügen. Ich habe dies aus dem Grunde nicht gethan, weil ich der Meinung bin, daß sobald sich Widersprüche über einen Gegenstand zwischen zwei Chemikern erheben, diese von den beteiligten Partheien nicht entschieden werden können, sondern daß die Entscheidung einem Dritten überlassen werden muß. Die schwachen Seiten zweier sich widersprechender Arbeiten werden einem Dritten bei aufmerksamer Vergleichung von selbst sichtbar.

In Beziehung aber auf den Körper, den ich als einen neuen Chlorkohlenstoff beschrieben habe, wird man in seiner Darstellungsart durch chlorigsauren Kalk eine große Aehnlichkeit mit der Methode finden, welche Soubeiran für seinen Doppelt-Chlorkohlenwasserstoff angegeben hat. Hr. Dumas, welcher der nächste Nachbar Soubeiran's ist, wird mir aber mit Vergnügen bezeugen, daß ich ihm die Entdeckung dieses Körpers, so wie seine detaillirte Darstellungsweise, sechs Wochen früher, ehe Hr. Soubeiran seine Abhandlung bekannt machte, brieflich mitgetheilt habe \*).

\*) Um die Leser in den Stand zu setzen, den Werth der vorzüglichen Arbeit unseres Landsmannes gegen den der so eben erwähnten von Soubeiran und Dumas gehörig zu beurtheilen, werde ich im nächsten Hefte der Annalen Auszüge von beiden mittheilen.

Meine Abhandlung über die Zusammensetzung der organischen Basen hat Hr. Dumas zum Gegenstand zweier Noten im Juni- und Juliheft der *Annales de chimie* gemacht; bei genauer Beleuchtung dieser Noten, wird man finden, daß sie weder gegen meine Analysen, noch gegen den angewandten Apparat gerichtet sind, sondern daß sie keinen andern Zweck haben, als dem Zutrauen seiner jüngeren Landsleute einen gewissen Schwung zu geben. Gegen eine Windmühle zu fechten, würde aber Jedermann für eine Thorheit halten.

---

VI. *Ueber die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases und über die Verbindungen desselben mit andern Körpern;*

*von Heinrich Rose.*

(Schluß.)

---

Chloraluminium-Phosphorwasserstoff.

Das Chloraluminium nimmt sehr langsam in der Kälte das Phosphorwasserstoffgas auf, ohne daß es dadurch eine andere Veränderung in seinem äußeren Ansehen erleidet, als daß es ein feineres Pulver bildet, welches nicht zusammenbackt. Als über das Chlorid fünf Stunden hindurch ein Strom von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas geleitet worden war, wurde der Versuch nicht weiter fortgesetzt. Es wurde hierbei kein Chlorwasserstoffgas entwickelt, oder eine andere Zersetzung bemerkt. Die erhaltene Verbindung, von welcher man annehmen konnte, daß sie so viel Phosphorwasserstoff enthielt, als das Chlorid in der Kälte aufnehmen kann, hatte die Eigenschaften anderer Verbindungen des Phosphorwasserstoffs mit flüchtigen Chlor-