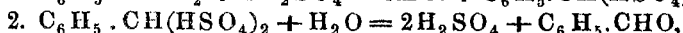
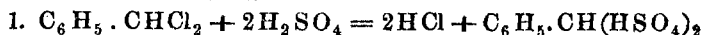


Reaction geht also offenbar in der durch folgende Gleichungen darstellbaren Weise vor sich:



indem also, wie es zu erwarten war, das Chlor durch zwei Schwefelsäurereste vertreten wird, die, weil sie an demselben Kohlenstoffatom liegen, bei Wasserezusatz nicht durch 2 Hydroxyl, sondern durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden. Dieselbe Erscheinung war früher bei der Säure $\text{C}_6\text{H}_5(\text{HSO}_4)_2$ beobachtet worden, welche aus dem gechlorten Propylen $\text{CH}_2 - \text{CCl} - \text{CH}_3$ entsteht.

Da das ungesättigte Chlorallyl $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ sich mit Schwefelsäure direct verbindet, wurde das gechlorte Chlorallyl $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ derselben Reaction unterworfen. Dieser Körper, welcher durch Einwirkung von Kali auf Trichlorallyl entsteht und auf den ich zurückkommen werde, verbindet sich jedoch nicht mit Schwefelsäure. Er wird bei 130° von derselben unter Kohle-Ausscheidung zersetzt.

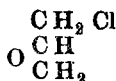
Die Einfachheit der Schwefelsäure-Reactionen mit Chloriden ist also nicht so allgemein, wie man durch das Studium der Monochloride versucht werden konnte anzunehmen.

Auch mit höheren Chloriden, wie Chloroform, Trichlorallyl, den Chlorkohlenstoffen C_2Cl_4 und C_2Cl_6 ergeben sich keine nützlichen Reactionen. Es bleibt übrig zu sehen, ob durch Anwendung von Sulphaten statt der Säure die Einwirkung besser geregelt werden kann, um dann durch die Untersuchung sauerstoff- und stickstoffhaltiger Chloride unsere Kenntnisse von dieser Reaction der Schwefelsäure zu vervollständigen. Die beschriebenen Versuche sind mit Hrn. Professor Hofmann's gütiger Erlaubniß in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt worden.

Berlin, Mai 1869.

82. L. Darmstädter: Zur Constitution des Epichlorhydrins.

Schon früher habe ich durch mehrere Versuche *) die Unwahrscheinlichkeit des Vorhandenseins von Hydroxyl im Epichlorhydrin nachzuweisen gesucht, und es ist mir in Folge dieser Versuche wahrscheinlich geworden, daß dem Epichlorhydrin eine dem Aethylenoxyd analoge Constitution zukomme, daß seine Zusammensetzung durch die Formel



gegeben werde.

*) Ann. Chem. Pharm. 128. 119.

Ich habe neuerdings einen Versuch mit diesem Körper ausgeführt, der mir ebenfalls dafür zu sprechen scheint, daß in dem Epichlorhydrin der Sauerstoff mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden und nicht in der Form von Hydroxyl vorhanden ist; es ist dies die Reaction mit Phosphorchlorid $P Cl_3$ und Brom, die wie aus den bisher vorliegenden Versuchen hervorgeht, die deutlichste Unterscheidung zwischen hydroxylhaltigen Körpern und solchen, die den Sauerstoff nur an C gebunden enthalten, zuläßt. *)

Auf hydroxylhaltige Körper wirkt Phosphorchlorid und Brom in der Weise, daß als Endproducte ein gechlortes Product, Phosphoroxchlorbromür und Bromwasserstoff entstehen; auf Körper, die den Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden enthalten, wie das Aceton und die Oxyde, wirkt nur das Molekül Brom, es entstehen hierbei als Endproducte ein Bromid und Phosphoroxchlorid. **) Der Versuch ergab, daß die Einwirkung auf Epichlorhydrin im letzteren Sinne verläuft. Epichlorhydrin wurde mit einem Moleculargewicht Phosphorchlorid gemischt und unter Abkühlen ein Moleculargewicht Brom in kleinen Portionen zugegeben.

Das erhaltene Product liefs sich durch mehrmalige Rectification in eine bei 110^0 siedende Portion und eine zwischen 195 und 200^0 übergehende schwere Flüssigkeit trennen.

Erstere erwies sich als Phosphoroxchlorid, letzterer wies die Analyse die Zusammensetzung $C_3 H_5 Br_2 Cl$ zu. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, an Dichlorhydrin erinnernden Geruch. Ihr specifisches Gewicht ist 2.004 bei 15^0 .

Sie ist sowohl dem Siedepunkt als den übrigen Eigenschaften zufolge identisch mit dem bereits von Berthelot und de Luca *) und Reboul **) beschriebenen Dibromchlorhydrin (Chlorhydrodibromhydrin).

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

1. 0.3089 Gramm Substanz gaben 0.1757 Kohlensäure und 0.0648 Wasser.
2. 0.3809 Gramm gaben 0.8526 Gramm Chlor- und Bromsilber. Davon verloren bei der Reduction im Chlorstrom 0.5447 Gramm 0.0914 Gramm. Der Verlust auf 0.8526 Gramm wäre also 0.1430 Gramm.

	I.	II.	berechnet
C	15.66	—	15.22
H	2.35	—	2.11
Cl	—	16.11	15.01
Br	—	67.47	67.65

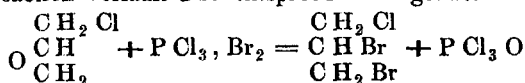
*) Wichelhaus, Ann. Suppl. 6, 277.

**) Friedel und Ladenburg, Bull. soc. chim., 8. 146.

***) Jahrb. 1857, 476.

†) Ann., Suppl. I, 218.

Die Reaction verläuft also entsprechend folgender Gleichung:



und läßt sich also auch als Argument gegen die neuerdings von Kolbe *) ausgesprochene Ansicht, daß die Reaction des Phosphor-superchlorids auf Epichlorhydrin in der Weise vor sich gehe, daß zuerst durch Substitution Epidichlorhydrin entstehe und dieses erst durch Addition von H Cl in Trichlorhydrin übergehe, benutzen; das Product der ersten Phase der Reaction bleibt nach dieser Auffassung das gleiche, mag man P Cl₃, Cl₂ oder P Cl₃, Br₂ anwenden, nur würde sich in letzterem Falle BrH addiren und so der Körper C₃ H₅ Cl₂ Br entstehen, was, wie ich oben gezeigt habe, nicht der Fall ist.

Laboratorium des Privat-Docenten Wichelhaus.

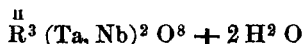
83. C. Rammelsberg: Ueber die Constitution der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen.

In einer früheren Sitzung, vom 8. März d. J., besprach ich die Zusammensetzung der Tantalite und Columbite, sowie des Euxenits, und gehe heute zu einigen anderen Gliedern der Tantalgruppe über, zunächst zum Yttrotantalit und Pyrochlor.

Der Yttrotantalit, das Mineral, in welchem Gadolin die Yttererde entdeckte, war nach den bisherigen Untersuchungen ein Tantalat von Y, U, Fe, Ca und Wasser. Berzelius sowohl als auch H. Rose hielten die Metallsäure lediglich für Tantalsäure, und Letzterer führte namentlich ihr V. G. und das Verhalten des aus ihr dargestellten Chlorids zu Gunsten dieser Meinung an.

Einer neueren Angabe von Blomstrand zufolge wäre aber auch Niobsäure (16—20 p. C.) und selbst etwas Zirkonsäure vorhanden.

Meine eigenen Erfahrungen beschränken sich vorläufig auf den schwarzen Yttrotantalit von Ytterby. Sie bestätigen die Gegenwart des Niobs in ansehnlicher Menge, daneben auch kleiner Quantitäten von Titan und Wolfram. Darnach besteht die genannte Abänderung aus 45,3 Ta²O⁵, 14,08 Nb²O⁵, 21,18 YO, 5,46 CaO, 4,88 FeO, 3,09 UO, 0,4 MgO, und 4,86 H²O. — Das Atomverhältniß von Ta, Nb und den $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ ist = 2 : 3, der Yttrotantalit ist mithin ein basisches Salz,



*) Berichte der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaft, phys.-mathem. Klasse, Febr. 1869.