

Sitzung vom 28. März.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden als auswärtige Mitglieder gewählt:

die Herren:

- R. Böttger, Professor, Frankfurt a. M.
- G. A. Hagemann, Fabrikbesitzer, Oresund bei Kopenhagen.
- W. Jörgensen, Fabrikbesitzer, Oresund bei Kopenhagen.
- König, Dr. phil., Höchst bei Frankfurt a. M.
- Emil Kopp, Professor, Turin.
- E. Meliss, Dr. phil. aus New-York, Göttingen.
- Ed. Oehler, Fabrikbesitzer, Offenbach.
- F. Patzschke, Dr. phil., Assistent, Leipzig.
- K. Schlömilch, Dr. phil., Leipzig.
- Ed. Ulrich, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Elberfeld.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

- 1) Licht, Zeitschrift für Photographie, erster Jahrgang, N. 17. (Geschenk von Hrn. Hofphotograph Günther.)
 - 2) Dr. K. O. Cech, Berichte des Vereins ostböhmischer Zuckerfabrikanten. (Geschenk des Verfassers.)
 - 3) Annalen der Landwirthschaft in den Königl. Preussischen Staaten, nebst
 - 4) Wochenblatt dieser Annalen, im Austausch gegen die Berichte der Gesellschaft.
-

Mittheilungen.

78. G. Kraemer: Ueber die Nebenproducte, welche bei der Fabrication des Chlorals entstehen.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLVII, vorgetragen vom Verf.)

In einem vor Kurzem der Gesellschaft vorgelegten Aufsatz*) „Ueber die Darstellung der Aethylamine im Grossen“ hat Hr. Prof. Hofmann eine glückliche Verwerthung des bei der Chloralfabrikation als Nebenproduct auftretenden Choraethyls kennen gelehrt. Er führt bei dieser Gelegenheit an, dass sich bei dem Siedepunkte des Wassers, der Temperatur, bei welcher er arbeitete, ein gewisser Theil des von

*) Hofmann, Diese Berichte 1870, S. 109.

ihm benutzten Materials der Einwirkung des Ammoniaks entzog und dass er in demselben höher gechlorte Producte vermuthete.

Die von Prof. Hofmann benutzte Flüssigkeit war die niedrigst siedende Fraction eines öligen Körpers, der bei der Fabrikation des Chlorals in der hiesigen Schering'schen Fabrik sowohl von den Waschwässern, als auch von den eigens dazu aufgestellten Condensationsballons zurückgehalten wird. Durch das freundschaftliche Entgegenkommen des Hrn. Dr. Schäffer, der in genannter Fabrik den die organische Chemie betreffenden Theil der Arbeiten zu leiten hat, war ich im Stande, die sämmtlichen Producte, welche bei der industriellen Gewinnung des Chlorals auftreten, einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, und ich erlaube mir hiermit der Gesellschaft die ersten Resultate dieser Arbeit vorzulegen.

Da das bei der Bildung des Chlorals erzeugte Chloräthyl auf seinem Wege bis zum Austritt in die freie Luft mit überschüssigem Chlor in Berührung ist, so war es von vornherein wahrscheinlich, dass sich in dem öligen Körper die ganze Reihe der zuerst von Hrn. Regnault*) in grösserem Maasstabe dargestellten gechlorten Chloräthyle vorfinden würde. Meine Arbeiten haben diese Vermuthung zum grösseren Theile bestätigt. Wenn ich bei meinen Versuchen nicht immer zu ganz denselben Resultaten gelangt bin, wie Hr. Regnault, so habe ich dies nur dem ausgiebigen Material zu danken, welches in solcher Quantität wohl kaum einem Chemiker durch die Hände gegangen sein dürfte.

Als Ausgangspunkt meiner ersten Versuche benutzte ich etwa zehn Pfund einer Flüssigkeit, von welcher das Chloräthyl soviel wie möglich abdestillirt war. Da sie stark sauer reagirte, wusch ich sie mit Wasser, Sodalösung und endlich, um sie zu trocknen, mit concentrirter Schwefelsäure, die, wie es schien keine Einwirkung auf sie ausübte. Bei der Destillation spaltete sich die Flüssigkeit in eine Anzahl Fractionen, von denen die niedrigste von 40° — 60° , die höchste nicht über 120° siedete. In dem Destillirkolben blieb ein theeriges Product, aus dem Alkohol keinen festen Chlorkohlenstoff auszuziehen vermochte. Wiederholtes Fractioniren führte zu dem Resultat, dass grössere Mengen von Flüssigkeiten sich zuerst bei etwa 60° , dann bei 80° und endlich bei über 100° ansammelten.

Diese so erhaltenen Fractionen zeigten gegen alkoholisches Kali ein ganz verschiedenes Verhalten. Die niedrigst siedende mischte sich damit ohne Erwärmung und schied selbst nach längerer Zeit kaum etwas Festes aus derselben ab. Die zweite erwärmte sich mit dem Alkali ein wenig unter Abscheidung nicht unerheblicher Mengen von Chlorkalium. Wurde endlich die dritte mit alkoholischem Kali zu-

*) Regnault, Ann. Chem. Pharm. XXXIII S. 310.

sammengebracht, so kam das Gemisch sofort ins Sieden und erstarrte nach kurzer Zeit, indem sich reichliche Mengen von Chlorkalium ausschieden. Der Weg, die Körper zu reinigen, war somit gegeben. Ich versetzte die beiden niedrigsiedenden Fractionen in der Kälte mit überschüssigem alkoholischen Kali, destillirte, wusch und trocknete; die höher siedende Flüssigkeit wurde fractionirt.

Gechlortes Chloraethyl — Chloraethyliden.

Regnault hat hekanntlich für das erste Product der Einwirkung von Chlor auf Chloraethyl den Siedepunkt auf 64° angegeben und man war deshalb noch zweifelhaft, ob das bei 60° siedende Chloraethyliden und das eben genannte Product identisch seien. Durch Hrn. Beilstein's*) Arbeiten ist die Identität dieser beiden Körper allerdings fast zur Gewissheit erhoben worden. Es blieb nur noch übrig, die Uebereinstimmung auch der Siedepunkte nachzuweisen, da Hr. Beilstein nur angiebt, dass eine bei 60° übergehende Fraction bei der Analyse genügend gute Zahlen geliefert habe. Hat man bedeutendere Mengen zur Verfügung und fractionirt nach vorhergegangener Behandlung mit alkoholischem Kali, so gelingt es leicht, nachzuweisen, dass das gechlorte Chloraethyl in der That bei 60° siedet. Es ist mir gelungen aus der Flüssigkeit, welche ich zur Untersuchung gewählt hatte, mehrere Pfunde eines constant bei 60° siedenden Körpers abzuscheiden, dessen Reinheit durch die Bestimmung der Dampfdichte

Versuch 49,54 Theorie 49,50

und dessen Identität mit dem aus Aldehyd dargestellten Chloraethyliden durch eine Reaction festgestellt wurde, die ich mir erlaube, in einer zweiten Mittheilung ausführlicher zu beschreiben.

Aethylendichlorid.

Der zweite Körper, dessen Gegenwart in den Chloriden ich festzustellen vermochte, siedete bei 85° . Ich glaubte zunächst das von Hrn. Regnault bei dem Einwirken von Chlor auf Chloraethylen erhaltene zweifach gechlorte Chloraethyl, das Methylchloroform in den Händen zu haben; nur der um 10° höhere Siedepunkt machte mich zweifelhaft. Ein näheres Studium des Körpers, zumal das Verhalten gegen alkoholisches Kali in der Wärme, zeigte mir bald, dass derselbe nichts anderes als Aethylenchlorid war. Der Siedepunkt, eine Chlorbestimmung

Versuch 71,4 Theorie 71,8

und zwei Dampfdichtebestimmungen

Versuch 49,9; 50,3 Theorie 49,5

konnten in dieser Beziehung keinen Zweifel lassen. Es war in der

*) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 110.

That Aethylendichlorid und zwar in sehr reichlicher Menge. Die Bildung dieses Körpers durch Einwirken von Chlor auf Chloräthyl ist meines Wissens noch nicht beobachtet worden, und da man wohl nicht annehmen kann, dass bei dem Chloralbildungsprocess Aethylen auftritt, so muss man das Aethylendichlorid als ein directes Product der Einwirkung des Chlors auf das Chloräthyl ansprechen. Die vielfach gemachte Erfahrung, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf einen schon gechlorten Kohlenwasserstoff zunächst immer in die gechlorte Gruppe eintritt, findet sich also in diesem Falle nicht bestätigt. Angesichts der beträchtlichen Mengen von Aethylendichlorid, welche sich bei der Chloralbereitung bilden, muss es auffallend erscheinen, dass Hr. Regnault in den Producten der Einwirkung des Chlors auf das Chloräthyl Aethylendichlorid nicht aufgefunden hat. Es wird aber der Verlauf der Reaction bei dem, wie es auf den ersten Blick scheint, dem Regnault'schen Verfahren ganz analogen Process um so seltsamer, als es mir bis jetzt nicht gelungen ist, eine bei 75°, welche Temperatur Hr. Regnault als den Siedepunkt des zweifach gechlorten Chloräthyls angiebt, siedende Flüssigkeit zu erhalten. Wenn der fragliche Körper in dem von mir untersuchten Producte überhaupt vorhanden ist, so kann er nur in kleinster Menge darin sein. Ich habe nämlich etwa 1½ Kilo der bei der Reindarstellung von Chloräthyliden und Aethylendichlorid erhaltenen Fraction, die zwischen 60° — 84° siedete, so fractionirt, dass ich zunächst die unter 70° und über 80° übergehenden Antheile entfernte, dann, indem ich die Siedepunktsgrenzen immer enger zog, Antheile zu erhalten versuchte, die zwischen 75° — 78° übergingen. Der einfachste Weg, die Natur dieser kaum mehr als 50 Grammm betragenden Flüssigkeit festzustellen, schien die Dampfdichtebestimmung. Man hat nämlich:

	Dampfdichte
Chloräthyliden	49,5
Aethylendichlorid	49,5
zweifach gechlortes Chloräthyl	66,75

Lag hier ein Gemenge von Chloräthyliden (Siedepunkt 60°) und Aethylendichlorid (Siedepunkt 85°) vor, so musste bei der Dampfdichtebestimmung trotz des erhöhten Siedepunkts eine von der des Chloräthylidens nur wenig verschiedene Zahl erhalten werden. War andererseits die Siedepunktserhöhung durch die Gegenwart erheblicher Mengen von zweifach gechlortem Chloräthyl bedingt, so musste auch die Dampfdichte wesentlich erhöht werden. In drei Versuchen, welche mit der Fraction zwischen 75° und 78°, sowie der von 70° — 75° angestellt wurde, ergaben sich die Zahlen

52,4. 52,9. 51,4.

Der Schluss scheint daher zulässig, dass die zwischen 61° und 84°

siedende Flüssigkeit wesentlich aus einer Mischung von Chloräthylen und Äthylendichlorid bestanden haben müsse.

Gechlortes Äthylendichlorid.

Ebensowenig wie das Methylchloroform $\text{CH}_3, \text{CCl}_3$ habe ich bis jetzt das gechlorte Methylchloroform $\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CCl}_3$, dessen Siedepunkt Hr. Regnault zu 102° angiebt, in dem mir zur Verfügung stehenden Material aufgefunden, ein Umstand, der, nachdem die Abwesenheit wenigstens grösserer Mengen Methylchloroform constatirt war, nicht befremden kann. Dagegen ist es mir, wie dies nicht anders zu erwarten war, gelungen, das mit dem Methylchloroform isomere gechlorte Äthylendichlorid in ansehnlicher Menge zu erhalten, für dessen Reindarstellung ich allerdings wieder das Fractioniren zu Hülfe nehmen musste. Dieser Körper, welcher zuerst von Regnault durch Einwirken von Chlor auf Äthylendichlorid erhalten wurde, hat sehr charakteristische Eigenschaften. Er siedet bei 115° und setzt sich mit alkoholischem Kali schon in der Kälte in zweifach gechlortes Äthylen und Salzsäure um. Der Körper wurde sowohl durch eine Chlorbestimmung

Versuch 78,9. Theorie 79,7

als auch durch zwei Dampfdichtebestimmungen identificirt

Versuch 66,62. 68,12. Theorie 66,75.

Zweifach gechlortes Äthylen.

Das Zersetzungsproduct des gechlorten Äthylendichlorids, das zweifach gechlorte Äthylen CHCl, CHCl , ist ebenfalls schon von Hrn. Regnault beschrieben. Der Siedepunkt wird von diesem Chemiker zwischen 35° und 40° angegeben; eine grössere Menge, die ich mir verschaffen konnte, erlaubte mir, denselben zu 37° festzustellen. Die bereits von Regnault beobachtete Eigenthümlichkeit, sich ungemein leicht in eine weisse amorphe Masse umzuwandeln, zeigte auch mein Product. Ganz frisch destillirt und frei von höher siedenden Chloriden trübt sich die Anfangs wasserklare Flüssigkeit schon nach einer Stunde, welchem Umstande es auch zuzuschreiben ist, dass die Dampfdichtebestimmung eine etwas zu hohe Zahl lieferte:

Versuch 49,35 Theorie 48,50.

Eine Chlorbestimmung, die ich von dem schon umgewandelten Körper unternahm, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast vollkommen unlöslich ist und auf Platinblech unter Abgabe von Salzsäure verkohlt, zeigte, dass seine Zusammensetzung genau dieselbe geblieben ist.

Versuch 73,06 Theorie 73,20.

*) Regnault, Gerhardt *Traité de Chim. org.* II. p 216.

Eine der Polymerisation dieses Körpers analoge Erscheinung ist übrigens auch schon von Prof. Hofmann *) bei dem Bromvinyl (einfach gebromten Aethylen) beobachtet worden, und es scheint demnach die Fähigkeit, sich zu polymerisiren, den substituirten Aethylenen überhaupt anzugehören.

Höher gechlorte Producte habe ich in dem, wie oben angegeben, gereinigten Material nicht aufgefunden, doch sind dieselben sicher vorhanden, denn ich habe aus einer andern Quantität Rohmaterial, bei dem ich das Waschen mit Schwefelsäure unterliess, bis 150° und darüber siedende Körper erhalten, über die ich in einer spätern Mittheilung berichten werde.

79. G. Kraemer: Ueber eine neue Bildungsweise des Collidin.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLVIII. Vorgetr. vom Verf.)

Um den letzten Zweifel zu beseitigen, ob das beim Einwirken von Chlor auf Chloräthyl erhaltene Chloräthyliden identisch sei mit demjenigen, welches die HH. Wurz und Geuther mittelst Phosphor-pentachlorid's aus dem Aldehyd erhielten, habe ich nach einer Reaction gesucht, welche im Stande war, die Frage endgültig zu entscheiden.

Zu dem Ende wurden beide Körper mit alkoholischem Ammoniak eingeschlossen und im Wasserbade digerirt. Nach zwölfstündigem Erhitzen hatte nur eine äusserst geringe Einwirkung stattgefunden. Erhöhte ich dagegen die Temperatur auf 160°, so war nach Verlauf von zwölf Stunden die ganze Röhre mit Salmiakkrystallen durchsetzt und in dem Alkohol fand sich neben Ammoniak eine ölige Base. Die freie Base, welche man, wenn an Stelle alkoholischen Ammoniak's wässeriges Ammoniak genommen war, gleich als ölige Schicht auf der Salmiakschicht schwimmend findet, scheint, soweit meine Versuche reichen, neben Salmiak das einzige Product der Einwirkung von Ammoniak auf Chloräthyliden zu sein. Nach dem Trocknen über Kali wurde sie destillirt und nach nochmaliger Rectification bei 180–182° siedend gefunden. Der charakteristische Geruch, der Siedepunkt und der Platingehalt des ausserordentlich schön krystallisirenden Platin-salzes

Versuch 29,8, Theorie 30,0,

liessen mir keinen Zweifel, dass ich die Base



in den Händen hatte, welche Hr. Baeyer**) aus dem Aldehydammoniak erhalten und die er bis auf das Verhalten des salzsauren Salzes gegen Quecksilberchlorid mit dem von Hrn. Anderson***) aus dem Thieröl dargestellten Collidin identisch gefunden hatte.

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXV. 249.

**) Baeyer. Diese Berichte, 1869. 398.

***) Anderson. Chem. Pharm. XC. IV. 360.