

spricht, und warum wir die Menge des ausgeschiedenen Schwefels so bedeutend geringer, als später, fanden. — Wir haben für alle unsere Versuche aus dem Handel bezogenen Chlorschwefel benutzt, es aber doch für gerathen befunden, denselben stets, wenn es sich um genaue Versuche handelt, vor seiner Anwendung zu prüfen, resp. zu reinigen.

Freiburg i. B., im December 1870.

28. L. Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

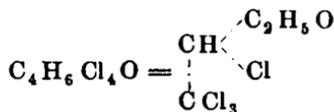
Sechster Theil.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Chloraläthylalkoholat.

(Eingegangen am 20. Jan.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

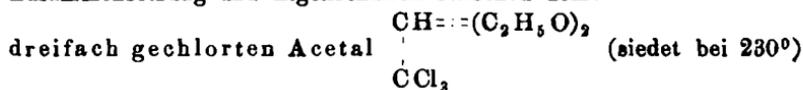
Der fünffach Chlorphosphor wirkt leicht auf Chloralalkoholat ein. Wenn man dasselbe leicht erwärmt, um es zu schmelzen, so tritt eine lebhaftere Reaction ein; es entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoff und der fünffach Chlorphosphor verschwindet nach und nach. Die beiden Körper sind zu gleichen Molekülen angewendet worden. Nach der Zersetzung des Phosphoroxychlorids durch Wasser, scheidet sich das Product in Form einer farblosen Flüssigkeit aus, welche schwerer als Wasser ist. Man behandelt den Körper wie gewöhnlich: wäscht ihn mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, trocknet ihn mit Chlorcalcium und unterwirft ihn der Destillation. — Fast Alles geht zwischen 185° und 190° über, und nach mehreren Rectificationen siedet die Flüssigkeit constant bei 188°.

Das Product ist nach der Formel



zusammengesetzt; es ist dies das dreifach gechlorte Chloräthyl-oxy-aethyliden, welches, in der Reihe der Verbindungen des Chlorals, dem Körper entspricht, den Wurtz und Frapolli*) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von absoluten Alkohol und Aldehyd erhalten haben.

Das dreifach gechlorte Chloräthyl-oxy-aethyliden steht durch seine Zusammensetzung und Eigenschaften zwischen dem:



*) Comptes rendus XLVII. 418.

und dem

dreifach gechlorten Chloräthyliden $\begin{array}{c} \text{CH}::\text{Cl}_2 \\ | \\ \text{CCl}_3 \end{array}$ (siedet bei 158°).

Es ist eine farblose, klare Flüssigkeit von stechendem, kampherartigem Geruch, von bitter-süßlichem Geschmack, unlöslich in Wasser und neutral gegen Reagenspapiere; seine Dichte ist bei 15° = 1,4211. Es siedet unzersetzt bei 188° (uncorrigirt). Eine concentrirte kochende Kalilösung wirkt auf den Körper wie auf Chloral ein, indem er Chloroform liefert.

Die Existenz und die Bildungsweise dieser Verbindung scheinen mir ein gewisses Interesse, in Bezug auf die chemische Natur des Chloralalkoholats, zu gewähren.

Wenn dieser Körper, wie es einige Chemiker glauben, eine molekulare Verbindung ist, oder, um mich genauer auszudrücken, wenn das Chloral und der Alkohol darin ihre eigene Individualität beibehalten haben, so müssen die Producte der Einwirkung des Phosphorchlorids dieselben sein, welche das Chloral einerseits und der Alkohol andererseits liefern würde, d. h. CCl_3 , CHCl_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

Wenn aber das Chloralalkoholat eine wirkliche Verbindung, oder das dreifach gechlorte Monoäthyl-oxy-äthylidenglycol

$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ | \\ \text{HO} \\ | \\ \text{CCl}_3 \end{array}$ ist, so muss dieselbe nach der Regel, welche sich auf

den Unterschied in der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Hydroxyl und die entsprechenden Acetylgruppen CH_3O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ bezieht, von welcher ich zahlreiche Bestätigungen gegeben habe,*) ganz einfach Hydroxyl gegen Chlor austauschen.

Ich habe weiter oben gezeigt, dass die Reaction wirklich so vor sich geht.

Ich erlaube mir, ehe ich diese Notiz beschliesse, einige Bemerkungen über das Chloralhydrat und Alkoholat zu machen. Es scheint mir logisch, diese Körper nicht als molekulare Verbindungen, sondern als dreifach gechlortes Aethylidenglycol und als dreifach gechlortes Monoäthyl-oxy-äthylidenglycol zu betrachten.

Die Siedetemperaturen dieser Körper (95°**) für das Hydrat und 115° für das Alkoholat) sind nicht die eigentlichen Siedetemperaturen, sondern die Dissociationstemperaturen. Das Product, welches ich oben beschrieben habe, ist gewiss eine wirkliche Verbind-

*) Diese Berichte, II. 276, 664, 710 und III. 704.

**) Diese Berichte, III. 445.

nung, es muss aber, der Analogie wegen, einen niedrigeren Siedepunkt

haben, als $\begin{array}{c} \text{CH} \cdots (\text{HO})_2 \\ | \\ \text{C Cl}_3 \end{array}$ und sein Monoäthylin $\begin{array}{c} \text{CH} \cdots \text{C}_2\text{H}_5 \text{ O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{C Cl}_3 \quad \text{HO} \end{array}$ Die

Zahlen, welche man bei der Dampfdichtebestimmung des Chloralhydrats und Alkoholats findet, beweisen ausserdem die Dissociation.

Die Zersetzung des Chloralhydrats in Wasser und wasserfreies Chloral ist den Zersetzungen ähnlich, welche gewisse secundäre Alkohole (Hydrate der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ von Würtz) und Alkohol-Säuren eingehen. So zerfällt das Amylenhydrat in Wasser und Kohlenwasserstoff, und die Aepfelsäure oder Citronensäure in Wasser und ungesättigte Säure. Diese Zersetzung wird beim Chloralhydrat besonders durch den Umstand, dass die Elemente der Wassermoleküle sehr nahe beisammen gelagert sind, weil die zwei Hydroxyle (HO) mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, begünstigt.

Viele Chemiker wollen die Existenz von Körpern, welche zwei Hydroxyle mit demselben Kohlenstoffatom verbunden haben, nicht annehmen. Solche Verbindungen sind sicherlich heute noch selten; aber ausser der Seltenheit, oder vielmehr der Unbeständigkeit von Verbindungen, welche so constituirt sind, kann kein theoretischer Grund die Möglichkeit der Existenz derselben verwerfen, besonders, weil die entsprechenden Aethergruppen CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ sich in beliebiger Zahl, bis zu vier, mit demselben Kohlenstoffatom verbinden und beständige Verbindungen liefern.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$, $\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$.

Die Beständigkeit, welche im Allgemeinen den Gruppen

$\cdots \text{CH}(\text{HO})'_2$, $\cdots \text{C}(\text{HO})_3$ und $\text{CH}_2(\text{HO})_2$,

welche nur ein Kohlenstoffatom und mehrere Hydroxyle enthalten, fehlt, scheint auf den ersten Blick von der Nähe anderer negativer Kohlenstoffgruppen abzuhängen, wie dies Baeyer*) schon vor Kurzem

bemerkt hat; die Glyoxalsäure $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{COHO} \end{array}$ und das Chloral $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{CCl}_3 \end{array}$ sind

ähnliche Verbindungen, wie es die Gruppen COHO und CCl_3 auch sind; diese Gruppen können leicht eine in die andere und umgekehrt umgewandelt werden; diese beiden Körper, Chloral und Glyoxalsäure,

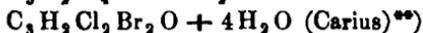
verbinden sich aber leicht mit Wasser, während der Aldehyd $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COH} \end{array}$

diese Eigenschaft nicht besitzt.

Diesen Beispielen und dem, welches der Mesoxalsäureäther liefert,

*) Diese Berichte III. 63.

Beispiele, welche Baeyer*) anführt, glaube ich noch diejenigen hinzufügen zu können, welche die stark gechlorten oder gebromten Acetone liefern



Wie sich das auch immer verhalten mag, so wird, wenn man die Dissociationserscheinungen in Betracht zieht, die Definition der molekularen Verbindung immer schwerer festzustellen.

Louvain, Janvier 1871.

29. G. Rose: Ueber die Isomorphie von Kalkspath und salpetersaurem Natron.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Hr. Lothar Meyer bespricht in dem ersten Hefte dieser Berichte (1871, Seite 53) einen Versuch, den er angestellt hat, um die Isomorphie des kohlen-sauren Kalkes in der Form des Kalkspathes mit dem salpetersaurem Natron (Natronsalpeter) zu beweisen. Er hängte einen Kalkspathkrystall in eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Natron, und zeigte nun, dass bei allmählicher Verdunstung der Auflösung der Natronsalpeter sich ganz regelmässig auf den Kalkspath absetzte, und ihn nach allen Seiten vergrösserte, wie wenn man einen Krystall von Chromalaun in eine gesättigte Auflösung von gewöhnlichem Alaun hängt. Der Versuch ist vollkommen beweisend, aber er ist nicht neu; er ist schon vor längerer Zeit von Sénarmont angestellt und in den *Comptes rendus* 1854, t. 38, p. 105***) beschrieben worden. Mitscherlich wiederholte den Versuch, nahm aber nicht wie Sénarmont und jetzt Lothar Meyer einen Krystall von Kalkspath, sondern von Dolomit von Traversella, der in den Krystallwinkeln noch mehr mit dem Natronsalpeter übereinstimmt, als der Kalkspath, da bei diesem die Winkel in dem Endkanten des Hauptrhomböders $105^\circ 5'$; beim Dolomit aber $106^\circ 12'$ und beim Natronsalpeter $106^\circ 33'$ beträgt. Auch hier waren alle Vorsichtsmassregeln getroffen, die Oberfläche des Dolomits war vollkommen gereinigt worden und der Krystall vor der Benutzung kurze Zeit in eine schwache Lösung von Salpetersäure gehängt. Nach einiger Zeit hatten sich auch hier eine grosse Menge von Krystallen von salpetersaurem Natron in paralleler Stellung auf den Dolomit eine dicke Decke bildend, abgesetzt. Nach

*) Diese Berichte III. 63

***) Diese Berichte III. 395.

***) Vergl. auch „Ueber die vulkanischen Erscheinungen in der Eifel“ von Mitscherlich, herausgegeben von Roth, Berlin 1866, S. 11.