

dung des Cymols aus gewöhnlichem Kampher, und würde demnach dem Alantkampher die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommen.

Da ich gezwungen war, auf einige Zeit meine Arbeit zu unterbrechen, so habe ich bis jetzt nicht constatiren können, ob in der That die angedeuteten Beziehungen zwischen dem Alantkampher und dem Laurineenkampher stattfinden, und muss ich mich vorläufig mit dieser kurzen Mittheilung begnügen, um mir die ungestörte Fortsetzung meiner Versuche zu sichern. Ich gedenke in Kurzem die Arbeit wieder aufzunehmen und die muthmassliche Isomerie der beiden Kampherarten durch ein weiteres Studium des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs, sowie des Alantkaphers selbst aufzuklären.

Cöln, den 10. December 1873.

408. C. Schorlemmer: Ueber die chemische Constitution des Chlorkalks.

(Eingegangen am 18. Decbr.; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Goepner hat vor Kurzem in Dinger's polytechnischem Journal eine Abhandlung über das Wesen des Bleichkalkes veröffentlicht, welche im Journal für practische Chemie (VII, 441) wieder abgedruckt ist. Der Inhalt derselben hat mich sehr überrascht. Goepner zieht nämlich aus seinen Versuchen den Schluss, dass die im Chlorkalk enthaltene bleichende Verbindung kein unterchlorigsaures Salz sei, sondern eine directe Verbindung von Chlor und Kalk, welche durch Säuren wieder in ihre Bestandtheile zerlegt werde.

Diese Ansicht ist bekanntlich zuerst von Berthollet aufgestellt und dann von Gay Lussac in seiner classischen Untersuchung „Ueber die Verbindungen des Chlors mit den Basen“¹⁾ widerlegt worden. Gay Lussac zeigte, dass, wenn man zu der Lösung, welche durch Einwirkung von Chlor auf ein Alkali entsteht, eine kleine Menge einer verdünnten Mineralsäure hinzusetzt, unterchlorige Säure frei wird, und als einfachste Methode, eine wässrige Lösung dieser Säure darzustellen, empfiehlt er, einer Chlorkalklösung so viel verdünnte Salpetersäure hinzuzufügen, dass gerade die unterchlorige Säure frei wird, und dann einen Theil der Flüssigkeit abzu-destilliren.

Goepner behauptet nun, das so erhaltene Destillat enthalte nur freies Chlor und keine unterchlorige Säure. Man fände zwar in den Lehrbüchern die Abscheidung der unterchlorigen Säure aus dem Bleichkalk mit Hülfe von Mineralsäuren überall beschrieben, wie eine

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 43, 153.

hundertmal vorgenommene Operation. Die Ursache, dass dieser Irrthum sich so lange erhalten habe, wäre der Mangel einer geeigneten Methode, unterchlorige Säure und Chlor sicher zu unterscheiden; Wolters habe aber jetzt eine Methode aufgefunden, welche diese Unterscheidung erlaube. Nämlich Chlorwasser mit Quecksilber geschüttelt giebt einfach Quecksilberchlorür, während, wenn man es mit unterchloriger Säure schüttelt, sich ein Quecksilberoxychlorid bildet, welches braun, krystallinisch und in Wasser unlöslich ist; in der Flüssigkeit finden sich geringe Mengen von Quecksilberchlorid gelöst.

Als Goepner Chlorkalk mit kleinen Mengen von Salzsäure und Schwefelsäure destillirte, erhielt er ein Destillat, in welchem er mit dieser Methode nur Chlor nachweisen konnte.

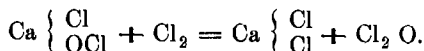
Hierzu muss ich Folgendes bemerken: Wässerige, chlorige Säure kann aus Chlorkalk mit der grössten Leichtigkeit mittelst der Methode von Gay Lussac dargestellt werden. Professor Roscoe zeigt diesen Versuch jedes Jahr in seinen Vorlesungen, und unsere Praktikanten haben denselben hundertmal wiederholt. Man erhält ein vollkommen farbloses Destillat, welches stärkere bleichende Eigenschaften hat, als frisch bereitetes Chlorwasser. Diese Thatsachen beweisen zur Genüge, dass die Flüssigkeit unterchlorige Säure enthält.

Warum aber gelang es Goepner nicht, dieselbe darin nachzuweisen? Liegt die Schuld vielleicht an der analytischen Methode? Zur Entscheidung dieser Fragen habe ich Lösungen von Chlorkalk mit verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure destillirt und die Destillate mit Quecksilber geschüttelt. In jedem Falle erhielt ich eine reichliche Ausscheidung des braunen Oxychlorids, das alle die von Wolters beschriebenen Eigenschaften besass, und die Lösung enthielt stets eine kleine Menge von Quecksilberchlorid. Warum es Goepner nicht gelungen ist, diese so leicht eintretende Reaction zu erzielen, ist mir unerklärlich.

Als weiteren Grund für die Nichtexistenz eines Hypochlorides im Chlorkalk erwähnt Goepner Folgendes: Das Chlor, welches zur Bereitung des Chlorkalkes dient, enthält stets freie Salzsäure. Wird nun Chlorkalk wiederholt mit kleinen Mengen von Wasser ausgelaut, so geht das so gebildete Calciumchlorid in die ersten Lösungen über, während in den späteren Calcium und Chlor in dem Verhältniss enthalten sind, wie die empirische Formel CaOCl_2 verlangt. Wie mir scheint, beweist dieses nur, dass bei Einwirkung von Chlor auf Kalk kein Gemenge von Calciumchlorid und Hypochlorid entsteht, sondern eine Verbindung, welche die Constitution $\text{Ca} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{cases}$ hat, welche Formel bekanntlich zuerst von Odling aufgestellt worden ist.

Eine andere einfache Methode zur Darstellung von wässriger

unterchloriger Säure ist die, welche Williamson entdeckt hat¹⁾. Man suspendirt Calciumcarbonat in Wasser, leitet Chlor ein, bis das Salz sich gelöst hat, und destillirt. In diesem Falle bildet sich wohl zuerst obige Verbindung, welche dann durch Chlor folgendermassen zersetzt wird:



409. V. Merz und W. Weith: Vermischte Mittheilungen.

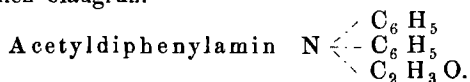
(Eingegangen am 19. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wir theilen nachstehend einige Versuche mit, die allerdings zum Theil nicht abgeschlossen sind, da anderweitige Inanspruchnahme die eigene Durchführung verhinderte.

I. Diphenylamin und einige Derivate.

Durch eine Fabrik in Basel erhielten wir eine grössere Partie von Diphenylamin, was einige Versuche über diesen noch verhältnissmässig wenig studirten Körper veranlasste. Das technische Produkt enthielt etwas Anilin, bildete im Uebrigen eine fast weisse und grossblättrig krystallinische Masse. Durch Behandeln mit Salzsäure und mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Ligroin, wurde das Diphenylamin in blendend weissen, wie Naphtalin aussehenden Blättchen erhalten. Es roch, wenn kalt, nur schwach, beim Erwärmen dagegen deutlich nach Blumen. Nach früheren Angaben liegt der Schmelzpunkt des Diphenylamins bei 45°, unser Präparat schmolz constant bei 54°. Diese Verschiedenheit veranlasste eine Analyse, welche die völlige Reinheit unseres Körpers darthut. Gefunden 85.22 pCt. C und 6.53 pCt. H. Diphenylamin verlangt 85.20 C und 6.51 H.

Characteristisch verhält sich das Diphenylamin gegen concentrirte Schwefelsäure. Es löst sich beim Erhitzen zunächst farblos; bei höherer Temperatur wird die Flüssigkeit intensiv und sehr schön blau, schliesslich blaugrün.



Wird eine Lösung von Diphenylamin in absolutem Benzol mit Chloracetyl versetzt, so erfolgt eine ganz merkliche Erwärmung; es entsteht eine körnig krystallinische Fällung, welche beim Erwärmen noch beträchtlich zunimmt, während die Flüssigkeit sich bräunt. Das eingedampfte Filtrat hinterliess einen röthlich gelben krystallinischen Rückstand, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Ligroin zunächst in mehr nadligen Formen, später jedoch in grossen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 133.