

Monats unter der Luftpumpe gestanden und dadurch geruchlos geworden war, erwärmt oder mit Aetznatronlösung behandelt wird, so entwickelt sich im ersten Falle eine grosse Menge Blausäure und im zweiten Falle lebhaft Ammoniak.

138. G. A. Barbaglia: Ueber die Einwirkung des Chlors auf das Aceton.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CLXXXVII.)

Wenn trocknes Chlor in trocknes und abgekühltes Aceton geleitet wird, ohne Letzteres damit zu sättigen, so entsteht, wie bekannt, hauptsächlich Monochloraceton, eine farblose, wasserhelle, schwere, bei 119° C. siedende, in Wasser leicht lösliche und in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, welche durch einen durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch charakterisirt ist und bei Einwirkung von Aetznatron intensiv, aber nur vorübergehend, carminroth wird. Bei Ausführung dieser Operation habe ich neben Monochloraceton auch noch einen festen Körper erhalten.

In 500 Gr. durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gut abgekühlten Acetons¹⁾ wurde Chlorgas in zerstreutem Sonnenlichte geleitet, bis das Gewicht der Flüssigkeit ungefähr um zwei Drittel zugenommen hatte. Dann wurde das rohe Produkt in kaltes Wasser gegossen und mit einigen Stücken Marmor neutralisirt. Schliesslich wurde die Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat bildete zwei Schichten. Die untere Schicht wurde über Chlorcalcium entwässert und dann fractionirt. Der von 56 bis 100° übergehende Theil, etwa 150 Grm., welcher grösstentheils aus unangegriffenem Aceton bestand, wurde wieder mit Chlor behandelt. Das Gesamtprodukt wurde dann durch sechsmaliges Destilliren in folgende Fractionen geschieden:

bis 100 = 90 Gramme	121 bis 130 = 60 Gramme
100 - 117 = 40 -	130 - 140 = 20 -
117 - 121 = 280 -	140 - 170 = 90 -

Von dem von 117—121 gesammelten Theil wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche die Zahl 38.77 (Theorie für $C^3H^5ClO = 38.27$) lieferte. Danach glaube ich ihn als fast chemisch reines Monochloraceton auffassen zu können. — Dies stimmt mit den Angaben von Kriwaksin²⁾ und Bischoff³⁾ überein. Dagegen

¹⁾ Dasselbe war aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen. Ich benutzte den zwischen 57 und 61° siedenden Theil.

²⁾ Kriwaksin, diese Berichte IV, 563. Zeitschrift d. Ch. (2) VII, 266.

³⁾ Bischoff, diese Ber. Bd. V, 863.

haben Borsche und Fittig¹⁾, L. Glutz und E. Fischer²⁾, Mulder³⁾ und A. Theegarten⁴⁾ nur Dichloraceton erhalten. Vielleicht haben diese letzteren Chemiker nicht ganz unter denselben Bedingungen gearbeitet.

Die von 140° bis 170° destillierte Flüssigkeit hatte nach einigen Stunden wunderschöne, sehr grosse Prismen abgeschieden, deren Schmelzpunkt bei 44° lag. Die Krystalle sublimiren leicht; an der Luft verflüchtigen sie sich. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und in Aether. Die alkoholische Lösung zeigt sehr deutlich das Uebersättigungs-Phänomen. Die sich abscheidenden Krystalle, gut getrocknet zwischen Filtrir-Papier, sind geruchlos.

Zwei Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorbestimmungen der aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle ergaben die folgenden Zahlen:

	Theorie.		Gefunden.	
C ₃	36	28.34	27.66	28.36
H ⁴	4	3.14	3.24	3.50
Cl ²	71	55.90	55.77	55.67
O	16	12.62	—	—
	127	100.00.		

Damit erwies sich die betreffende Verbindung als Dichloraceton.

Ein festes Dichloraceton ist bis jetzt nur von Hrn. Markownikoff⁵⁾ durch Oxydation von Dichlorhydrin mittelst Chromsäurelösung erhalten worden. Der Schmelzpunkt dieses Körper wird bei 43° angegeben. Die Krystalle besitzen einen stechenden Geruch. Trotz dieser letzteren Eigenschaft, welche die von mir erhaltenen Krystalle nicht zeigen, berechtigt die Nähe des Schmelzpunkts zu der Annahme, dass der von mir dargestellte Körper mit dem Dichloraceton des Hrn. Markownikoff identisch sei. Derselbe giebt ihm die Formel $\text{CH}^2\text{Cl} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}^2\text{Cl}$ und stellt es so als ein Isomeres des gewöhnlichen Dichloracetons $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CHCl}_2$ hin. Ich habe andere Gründe, den von mir erhaltenen Körper als ein Condensationsprodukt des Dichloracetons anzusprechen.

Es wurden drei Dampfdichtebestimmungen mit dem Hofmann'schen Apparat bei 198° mit verschiedenen Mengen Substanz ausgeführt, welche folgende Zahlen ergaben:

	Theorie.		Gefunden.	
C ₃ H ₄ Cl ₂ O = 63.5	Substanz	0.0416 gr.	0.0284 gr.	0.0110 gr.
C ₆ H ₈ Cl ₄ O ₂ = 127.0	Dampfdichte	69.67	79.72	113.35

1) Borsche und Fittig, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 111.

2) Glutz und Fischer, Journ. f. pr. Chem. CXII, 52.

3) Mulder, diese Berichte V, 1007.

4) Theegarten, Bd. VI, 897.

5) Markownikoff, diese Ber. VI, 1210.

Wie es scheint, ist der Körper in diesen Versuchen nicht vollkommen in Dampfzustand übergeführt gewesen, und es erklären sich daraus die Zahlen, welche, besonders dann, wenn etwas viel Substanz angewendet war, weitaus zu niedrig sind. Trotzdem scheint es mir bewiesen zu sein, dass der Körper nicht monomolekular, sondern polymolekular, und sehr wahrscheinlich dimolekular, ist. Um dies sicher festzustellen, werde ich noch eine Dampfdichtebestimmung nach der Dumas'schen Methode ausführen, namentlich aber die Zersetzungsprodukte des Körpers studiren.

Correspondenzen.

139. C. W. Blomstrand, aus Lund am 14. März.

Die Doppelsalze der schwefligen Säure waren bis jetzt bei weitem nicht so vollständig bekannt, wie es schon der nahe liegende Vergleich mit der Kohlensäure, welcher bei den ersten Versuchen darüber hauptsächlich beabsichtigt wurde, wünschenswerth machte. Aber auch ein anderer Umstand musste zum näheren Studium dieser Verbindungen einladen. Wie ich früher hervorgehoben habe (z. B. Chemie der Jetztzeit S. 355) steht die schweflige Säure als ungesättigte Verbindung auf ganz derselben Linie, wie die niedere Säure des Stickstoffs, die salpetrige Säure. Es liess sich annehmen, dass die Analogie mit dieser Säure in Bezug auf die Fähigkeit, Doppelsalze eigenthümlicher Art zu bilden sich in mehreren Fällen, als den schon bisher bekannten nachweisen lassen möchte.

Von E. Berglund liegt nun eine Untersuchung über diesen Gegenstand, im hiesigen Laboratorium auf meine Veranlassung ausgeführt, vor („*Bidrag till kändedomen om svafvelsyrlighetens dubbelsalter och kopplade föreningar*“ *Lunds univ. Arsskrift* 1873). Durch die Bestätigung der oben gedachten Annahme erlangt diese Untersuchung ihr besonderes Interesse.

Die neu beschriebenen schwefligsauren Salze werden in der Abhandlung in zwei Gruppen, gewöhnliche Doppelsalze und gepaarte Verbindungen der schwefligen Säure, vertheilt. Zu jener Reihe zählen die Alkalisalze mit Eisen, Zink u. s. w., zu dieser die Verbindungen des Kobaltoxydes.

Von Doppelsulfiten mit Monoxyden werden folgende beschrieben:

