

durch überhäufte Berufsgeschäfte verhindert sei, weiter als Correspondent der Berichte zu fungiren.

Das Secretariat erhält den Auftrag, Herrn Henninger in einem Schreiben für die der Gesellschaft geleisteten Dienste zu danken, sowie bei Herrn A. Kopp, welcher als Nachfolger des Herrn Henninger vorgeschlagen wird, anzufragen, ob er bereit sei, die französische Correspondenz zu übernehmen und die in letzterer Zeit entstandene Lücke durch einen Bericht über die wichtigeren, im Jahre 1878 in Frankreich ausgeführten chemischen Arbeiten auszufüllen.

6) Der Bibliothekar wird ermächtigt, die in der Bibliothek vorhandenen Doubletten gegen fehlende Jahrgänge der von der Gesellschaft bezogenen Zeitschriften auszutauschen.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

510. E. Mulder u. G. J. W. Bremer: Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Aethylen.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Die Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Kohlenwasserstoffe ist, so weit es uns bekannt ist, bis heute noch nicht untersucht worden.

Das Folgende kann als ein Ausgangspunkt für eine Reihe Untersuchungen betrachtet werden, welche in dieser Hinsicht angestellt werden können.

Weil Aethylen bequem in grossen Quantitäten erhalten werden kann, wurde hiermit gearbeitet. Das Aethylen wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Alkohol mit Schwefelsäure und gleichfalls (zur Controle für die Reinheit) durch Einwirkung von Zink auf eine Mischung von reinem Aethylenbromid und Alkohol bereitet.

Aus einem Gasbehälter, der mit Aethylen gefüllt ist, kann man natürlich einen regelmässigen Gasstrom erlangen, nicht so bequem gelingt das beim Unterchlorigsäureanhydride. Wir haben jedoch auf folgende Art einen ziemlich regelmässigen Strom dieses Gases erlangt.

Eine mit Pyrolusitstücken gefüllte Flasche wurde im Wasserbade erhitzt, und mittelst eines Hebers starke Salzsäure, deren Zufuhr durch einen Glashahn geregelt wurde, zugetröpfelt. Das gereinigte Chlor wurde durch drei weite Glasröhren von je $\frac{1}{2}$ Liter Capacität geführt, welche mit einem Gemenge gleicher Gewichtstheile Glas und Queck-

ilberoxyd gefüllt waren. Dieses Oxyd war in einem geschlossenen eisernen Gefässe in einem Sandbade auf offenem Feuer einige Zeit auf ungefähr 340° erhitzt worden.

Trockenes Aethylen und ein Ueberschuss von Unterchlorigsäureanhydrid wurden in den unteren Theil eines aufrecht stehenden Verbrennungsrohres geführt. Das Rohr wurde mit Wasser abgekühlt und um möglichen Nebenreactionen vorzubeugen grösstentheils vor dem Lichte geschützt.

Es entstand eine Flüssigkeit, welche bei der fractionirten Destillation hauptsächlich bei $180-210^{\circ}$ und theilweise unter 100° überging. Das letztere Produkt scheint zum grössten Theile aus Aethylenchlorid zu bestehen.

Die Destillationsprodukte $180-210^{\circ}$, aus verschiedenen Präparaten des Rohmaterials gewonnen, gaben bei der Analyse folgende Resultate auf 100 Gewichtstheile:

	I	II	III	IV	V	
					a	b
C	28.6	27.8	27.3	28.0	27.7	27.8
H	4.1	3.9	4.1	3.9	4.0	3.9
Cl	46.1	—	—	—	46.2	—

I ist ein bei $180-210^{\circ}$ übergegangenes Destillat. II das vorige fractionirt bei $190-195^{\circ}$. III aus I durch fractionirte Destillation bei $195-198^{\circ}$ erhalten. IV ein bei $180-200^{\circ}$ übergegangenes Destillat aus einem Präparate, das mittelst aus Bromäthylen dargestellten Aethylens erhalten ist. V auf dieselbe Art bereitet wie IV, jedoch wurde trockene Kohlensäure durch das Produkt geführt, um, so weit es möglich, anwesende Chlorwasserstoffsäure zu entfernen.

Die Dampfdichte wurde nach der Gay-Lussac-Hofmann'schen Methode mittelst Anilindampf bestimmt; sie betrug 73.8.

Aus diesen Ergebnissen und der Synthese gemäss war die wahrscheinlichste Formel dieses Körpers $C_4H_6Cl_2O_2$, welche verlangt:

C	30.5
H	3.8
Cl	45.2.

Dampfdichte 78.5.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck schien Zersetzung stattzufinden. Um dieser so viel wie möglich vorzubeugen, wurde die Substanz nun in vacuo fractionirt. Bis 145° war alles übergegangen, und konnte das Auftreten von freier Chlorwasserstoffsäure nicht verhindert werden. Eine Analyse des bei $140-145^{\circ}$ übergegangenen Produktes gab die folgende Zusammensetzung:

C	29.7
H	4.2
Cl	46.2,

welche Zahlen schon ziemlich der Formel $C_4H_6Cl_2O_2$ entsprechen.

Um die Structur des Körpers kennen zu lernen, wurde er in der Hitze mit Silberoxyd zersetzt, wobei sich ein Silberspiegel bildete. Aus dem Filtrate krystallisirte ein Silbersalz, dessen Zusammensetzung war:

$$\begin{array}{rcc} & & \text{CH}_2\text{Cl}\text{---CO}\text{---OAg verlangt:} \\ \text{Cl} & 17 \text{ pCt.} & 17.6 \\ \text{Ag} & 53.1 & 53.6 \end{array}$$

Das Silbersalz zeigte dasselbe Verhalten wie monochloressigsures Silber; beide Salze zersetzen sich bei ungefähr 138°.

Eine andere Menge Substanz (welche in Wasser unlöslich ist) wurde durch Erhitzung mit Wasser am Rückflusskühler zersetzt, wobei in Wasser lösliche Produkte entstanden. Die Masse wurde unter Erwärmen mit Silbercarbonat neutralisirt und filtrirt. Aus dem Filtrate setzte sich das obige Silbersalz ab, wie sich überdies aus folgender Bestimmung ergibt:

$$\begin{array}{rcc} & & \text{CH}_2\text{Cl}\text{---CO}\text{---OAg verlangt:} \\ \text{Ag} & 53.8 & 53.6 \\ \text{C} & 12.0 & 11.9 \\ \text{H} & 1.6 & 1.0 \end{array}$$

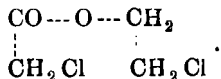
Auch die Zersetzungstemperatur war dieselbe wie die des monochloressigsuren Silbers.

Eine neue Menge des Körpers wurde mit Wasser verseift, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung grösstentheils eingedampft und alsdann in den Exsiccator gestellt. Die Analyse ergab:

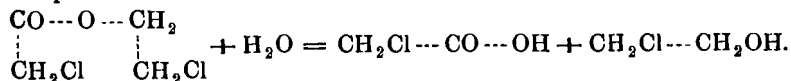
$$\begin{array}{rcc} & & \text{CH}_2\text{Cl}\text{---CH}_2\text{OH verlangt:} \\ \text{C} & 30.4 & 29.8 \\ \text{H} & 6.2 & 6.2 \end{array}$$

Der Siedepunkt wurde in Uebereinstimmung mit dem des Monochlorhydrins zu 130° gefunden.

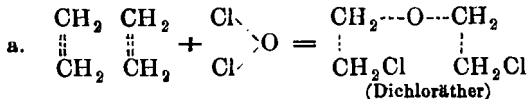
Aus den erhaltenen Resultaten kann gefolgert werden, dass bei Einwirkung eines Ueberschusses von Unterchlorigsäureanhydrid auf Aethylen sich ein Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ bildet, dessen Structur ist:

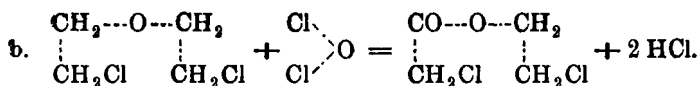


Bei der Verseifung mit Wasser wurde er folgender Gleichung entsprechend zersetzt:



Die Entstehung des monochloressigsuren Monochloräthyls kann auf folgende Weise erklärt werden:





Die Salzsäure kann mit Cl_2O Chlor bilden, das mit Aethylen sich zu Aethylenchlorid verbindet.

Bei der Einwirkung von Cl_2O auf C_2H_4 scheinen keine Produkte gebildet zu werden, die durch die Reaction von einem Molekül Anhydrid auf ein Mol. Aethylen entstehen. Die Frage nach der Entstehung dieser Produkte war der Zweck dieser Arbeit, und kann die Reaction von Unterchlorigsäureanhydrid auf andere Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, nicht unbedeutende Thatsachen zu Tage fördern.

Utrecht, 26. Juli 1878.

511. Arthur Lehmann: Untersuchungen über die Constitution des Ultramarins¹⁾.

(Eingesandt vom Verfasser.)

Der Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen war ein grünes Ultramarin und ein blaues kieselarmes Ultramarin, E_{III} , aus der Fabrik Marienberg, welche Herr Reinhold Hoffmann dem Verfasser gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Beide unterschieden sich in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich von den bei den Untersuchungen Reinh. Hoffmann's (Amtl. Ber. über d. Wiener Weltausstellung, Chem. Industrie, S. 678) und Jul. Philipp's (Ann. d. Chem., Bd. 184, S. 132) benutzten und analysirten kieselarmen Ultramarinen.

Mit dem untersuchten Blau E_{III} stimmt wohl am meisten das unter Nr. 8 von Reinh. Hoffmann als reinstes Blau der Fabrikation analysirte Ultramarin überein:

100 Th. wasserfreies Blau enthalten

	R. Hoffmann.	Lehmann.
S	8.27	8.4 8.2
SiO_2 + Thonrückstand	40.42	39.2 39.3

Bei der Berechnung der Analysen hat der Verfasser folgenden Weg consequent beachtet.

Der Schwefel, welcher bei der Zersetzung des Ultramarins durch Salzsäure als Schwefelwasserstoff entweicht (S_α), wurde mit der entsprechenden Menge Natrium zu Schwefelnatrium zusammengestellt.

Der Schwefel, welcher bei jener Zersetzung in Säuren des Schwefels auftritt (S_γ), wurde mit der entsprechenden Menge Natrium als Na_2SO_4 berechnet.

¹⁾ Abdruck aus dem Bericht der Provinzialgewerbeschule zu Iserlohn für das Schuljahr 1877/8.