

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, oder Acetols. Es hat sich somit eine schon in der ersten vorläufigen Mittheilung über Acetol (diese Berichte VI, 23) ausgesprochene Vermuthung, dass die Alkohole des Acetous in einer Beziehung zu den Kohlehydraten stehen möchten, bestätigt.

Wenn es auch noch nicht gelang, reines Acetol in Substanz darzustellen, so haben etwaige Zweifel, dass der aus Bromaceton und Silberoxyd gewonnenen Verbindung die angenommene Struktur eines Acetonalkohols zukomme, sehr an Bedeutung verloren, seitdem dieselbe Verbindung auch durch Wechselwirkung zwischen Bromaceton und kohlensaurem Kalium erhalten wurde (Rich. Wagner und Emmerling, Ann. Chem. Pharm., 204, 40).

Inzwischen haben wir die Versuche, wasserfreies Acetol ohne Anwendung der gewöhnlichen Entwässerungsmittel zu erhalten, fortgesetzt, und erhielten im günstigsten Falle eine kleine Menge Flüssigkeit, welche ca. 60 pCt. Acetol enthielt, während wir früher nur bis zu einer 11 procentigen Lösung gelangt waren. Hierüber, sowie über die neben Acetol aus Zucker entstehende Säure und niedrig siedende, brennbare Flüssigkeit, hoffen wir bald Weiteres berichten zu können.

Kiel, agriculturchem. Laborat., den 27. März 1883.

165. G. Lunge und P. Naef: Ueber Chlorkalk und demselben analoge Körper.

(Eingegangen am 28. März.)

Durch die Arbeiten von Lunge und Schaepi¹⁾ scheint es festgestellt zu sein, dass die zuerst von Odling vorgeschlagene Formel für den Chlorkalk: $\text{Cl} \cdots \text{Ca} \cdots \text{OCl}$ weitaus die wahrscheinlichste und mithin die für diesen Körper festzuhaltende sei. Im käuflichen festen Chlorkalk ist jene Verbindung als ein Hydrat enthalten und stets mit einem gewissen Ueberschusse von Aetzkalk gemengt, von dem Lunge und Schaepi nachwiesen, dass er für die Constitution des Chlorkalks nicht wesentlich sei und nicht in dessen Formel hineinbezogen werden dürfe, da es beim Arbeiten in kleinem Maasstabe durch die dann mögliche Sorgfalt gelingt, den freien Kalk bis auf ein Achtel des Ganzen zu vermindern; dieser letzte Rest entgeht der Chlorirung in Folge mechanischer Umhüllung durch die eigentliche bleichende Verbindung, und es ist nicht möglich durch längere Einwirkung von Chlor auch seine Umwandlung in Chlorkalk zu erzwingen, weil alsdann, wie

¹⁾ Dingler's Journal 1880, Bd. 237, S. 63; Chemische Industrie 1881, S. 289; Schaepi's Inauguraldissertation, Zürich 1881.

längst bekannt, die bleichende Verbindung in Chlorcalcium und Calciumchlorat übergeht.

Das Wesentliche der Chlorkalkformel: $\text{Cl} \cdots \text{Ca} \cdots \text{OCl}$, ist, abgesehen von der eben berührten Frage des freien Kalks, augenscheinlich die Auffassung des Chlorkalks als eines eigentlichen Doppelsalzes, in welchem das zweiwertlige Calcium mit den Resten der Salzsäure und unterchlorigen Säure verbunden ist, in dem aber kein freies Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium, sei es in mechanischem Gemische oder in so loser Verbindung, dass sie alle Reaktionen jener beiden Salze neben einander giebt, angenommen werden kann. Auch jede andere Chlorkalkformel wird hierdurch ausgeschlossen, welche die Anwesenheit von Chlorcalcium als wesentlich hinstellt.

Kraut (Liebig's Annalen 1882, Bd. 214, U. 354) bestreitet die von Lunge und Schaepfi aufgestellten Schlüsse, wenn auch ohne Nennung von deren Namen, und sucht sie zum Theil durch Versuche seiner Schüler zu widerlegen. Was die Gegenwart des überschüssigen Kalks und des Wassers betrifft, so führt Kraut weder Versuche noch auch Beweisgründe gegen die von Lunge und Schaepfi auf Grund ihrer Versuche aufgestellten Ansichten an, und ist es daher ebenso unmöglich wie überflüssig, trotz seines Widerspruches auf diesen Gegenstand noch einmal einzugehen. Anders steht es mit der Frage der Anwesenheit von freiem Chlorcalcium. Das Hauptargument von Lunge und Schaepfi für eine Formel, welche freies Chlorcalcium ausschliesst, war dies gewesen, dass es mit Leichtigkeit gelingt, durch Kohlensäure fast sämtliches Chlor des Chlorkalks auszutreiben. Dieses Argument sucht Kraut als ungiltig hinzustellen, indem man das Chlor des Chlorcalciums durch ein Gemenge von Kohlensäure und unterchloriger Säure, wie es bei der Reaktion von Kohlensäure auf Chlorkalk entstehen müsse, austreiben könne:

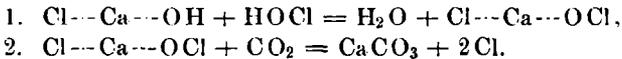


Ferner sucht er zu beweisen, dass die Annahme eines Doppelsalzes, bei welchem das Calcium die Rolle der Bindung zweier Säurereste übernimmt, in diesem Falle unstatthaft sei, weil man mit dem einwerthigem Lithium einen dem Chlorkalk völlig analogen Körper erhalten könne.

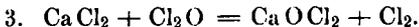
Da Schaepfi in Folge seines jetzigen Berufes an der weiteren Verfolgung dieser Frage verhindert ist, so haben wir beide es unternommen zu untersuchen, wie weit Kraut's Einwürfe berechtigt sind. Unsere Arbeit hat uns überzeugt, dass eine solche Berechtigung nicht besteht, dass vielmehr die Ansicht vom Wesen des Chlorkalks, welche der Eine von uns im Verein mit Schaepfi aufgestellt hat, durchaus die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Diese Arbeit umfasst eine grosse Anzahl von einzelnen Versuchen, welche sämtlich mit

möglichster Auseinanderhaltung der Bedingungen angestellt und in allen Stadien durch vollständige Analysen der festen und gasigen Produkte verfolgt worden sind. Eine genauere Beschreibung derselben wird an einem anderen Orte (Liebig's Annalen) gegeben werden, und erlauben wir uns nur, der Gesellschaft eine kurze Zusammenstellung der von uns gefundenen Resultate vorzulegen.

Kraut's Versuchen über die Austreibung des Chlors aus Chlorcalcium muss man von vornherein die Beweiskraft absprechen, denn er hat ausschliesslich mit basischem Chlorcalcium gearbeitet, über das er erst freie unterchlorige Säure, dann ein Gemenge von dieser mit Kohlensäure, dann Kohlensäure allein leitete, wodurch ein grosser Theil des Chlors entfernt wurde. Aber dies lässt sich auch ohne die von ihm aufgestellte, oben erwähnte Reaktionsgleichung durchaus nach unserer Anschauung erklären wie folgt:



Danach würde also zuerst Chlorkalk nach unserer Formel gebildet, und darauf nach unserer Reaktionsgleichung durch CO_2 zersetzt werden. Eine längere Reihe von Versuchen zeigte uns zunächst, dass die Kohlensäure stets nur diejenige Menge von Chlor austreibt, welche nach unserer Theorie zu erwarten wäre; dann aber, dass das basische Chlorcalcium bei der Behandlung mit unterchloriger Säure allein weit mehr bleichendes Chlor aufnimmt, als es obige Gleichung No. 1 zulässt. Darauf fanden wir, dass auch reines Chlorcalcium durch Ueberleiten von unterchloriger Säure eine grosse Menge davon aufnimmt und in einen Chlorkalk verwandelt wird, der selbstverständlich kein überschüssiges Kalkhydrat, wie der gewöhnliche, sondern viel überschüssiges Chlorcalcium enthält. Es war hiermit nachgewiesen, dass Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur von unterchloriger Säure in ganz erheblichem Maasse (über ein Viertel des Ganzen) zersetzt wird, nach dem Schema:



Dies ist gewiss merkwürdig, da doch unterchlorige Säure eine der schwächsten Säuren ist, und macht nicht nur Kraut's Annahme einer gemeinschaftlichen Reaction von $\text{Cl}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ganz überflüssig, sondern zeigt auch (wie die genauere Beschreibung der Versuche nachweisen wird), dass die letztere nur eine Vermengung zweier nach einander sich abspielenden Vorgänge ist.

Die Analyse der Gase zeigte ganz deutlich, wie das Cl_2O des eintretenden Gases beim Austritte grossentheils in freies Chlor verwandelt war, und bestätigt die von uns gefundene Reaction. In dem von Kohlensäure aus dem fertigen Produkt ausgetriebenen Gase war sehr wenig, und bei Behandlung von gewöhnlichem Chlorkalk mit

Kohlensäure sogar nur eine Spur von unterchloriger Säure neben freiem Chlor nachzuweisen. Dies widerlegt die Annahme, welche man machen könnte, wonach im Chlorkalk ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk mit Chlorcalcium wäre, aus dem durch CO_2 zuerst Cl_2O frei wird, welche dann das CaCl_2 im Sinne der Reaktion No. 3 zersetzt. In diesem Falle wäre es nämlich nicht denkbar, dass der Kohlensäurestrom nicht grössere Mengen von Cl_2O auf mechanischem Wege wegführen sollte, ehe diese auf das nur mechanisch beigemengte Chlorcalcium wirken konnte. Dass im Gegentheil nur ganz unbedeutende Mengen von Cl_2O weggeführt werden, welche man durch die Gegenwart von Feuchtigkeit und die dadurch verursachte Spaltung einer geringen Menge von CaOCl_2 in CaCl_2 und CaO_2Cl_2 erklären kann, widerlegt den Einwurf von Kraut gegen Odling's Formel und macht letztere nach wie vor zu der weitaus wahrscheinlichsten für den Chlorkalk.

Das zweite Argument von Kraut bezieht sich auf die Darstellung eines angeblich dem Chlorkalk völlig analogen Chlorlithions, also eines Körpers, den man nur als $\text{LiCl} + \text{LiOCl}$ auffassen kann. Nach Kraut solle man in maximo die Hälfte des Lithions in Chlorlithion umwandeln können, analog dem Umstande, dass man beim Kalk nur zwei Drittel in Chlorkalk umsetzen könne. Nicht nur hat aber Kraut die früher von Lunge und Schaeppi vielfach angestellten Versuche übersehen, wodurch bewiesen wurde, dass man leicht sieben Achtel des Kalks chloriren kann, sondern auch bei Lithion treffen die (übrigens sehr wenig zahlreichen) Versuche seiner Schüler nicht zu. Wir haben gefunden, dass man bis 88 pCt. des LiOH in Chlorlithion umsetzen kann, wovon freilich ein Theil unter Sauerstoffverlust in LiCl übergeht. Dieser Sauerstoffverlust ist bei der von Kraut stets angewendeten Berechnung der Aufnahme von Chlor durch Gewichtszunahme völlig übersehen und macht deshalb alle auf die letztere gegründeten Schlüsse hinfällig. Das Chlorlithion ist aber überhaupt nichts weniger als ein Analogon des Chlorkalks; während man diesen durch Kohlensäure in wenigen Stunden mit grösster Leichtigkeit zersetzen kann, hat die Kohlensäure auf Chlorlithion selbst bei tagelangem Durchleiten bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar keine Einwirkung und macht selbst bei langandauernder Temperaturerhöhung nur sehr wenig Chlor frei, wobei es im Uebrigen theils unter Bildung von chloresaurem Salz, theils unter Freiwerden von Sauerstoff zerfällt. Auch ist ein ganz bedeutender Bruchtheil des durch Kohlensäure ausgetriebenen Gases nicht freies Chlor, sondern unterchlorige Säure. Gerade das Verhalten des aus dem einwerthigen Lithium entstehenden Bleichsalzes, welches mit dem des Chlorkalks so entschieden contrastirt, ist mithin alles eher als eine Bestätigung der von Kraut gegen unsere Formel gemachten Einwürfe. Ueberhaupt stehen unsere sehr zahlreichen und

durch Analysen genau verfolgten Versuche in allen wesentlichen Stücken im Widerspruch mit den wenigen von den Schülern Kraut's angestellten Versuchen, wie die genaue Beschreibung derselben zeigen wird.

Positiver gestützt wird unsere Formel durch Versuche mit Strontian, aus dem wir einen dem Chlorkalk in seinem Verhalten gegen Kohlensäure völlig analogen Chlorstrontian darstellen konnten; auch hier hat man es eben mit einem zweiwerthigen Metall zu thun. Chlorbaryt darzustellen gelang uns nur in sehr unvollkommener Weise; immerhin verhielt sich auch dieser ähnlich den aus Kalk und Strontian erhaltenen Produkten.

Der Endschluss ist der: Die aus den zweiwerthigen Metallen Ca, Sr und vermuthlich auch Ba sich ableitenden Bleichsalze besitzen aller Wahrscheinlichkeit nach die Natur von Doppelsalzen der Formel $\text{Cl} \cdots \text{R} \cdots \text{OCl}$, deren sämtliches Chlor durch Kohlensäure direkt ersetzt werden kann. Die zuerst von Odling aufgestellte, übrigens nicht näher motivirte Formel des Chlorkalks = $\text{Cl} \cdots \text{Ca} \cdots \text{OCl}$, welche durch die ausführliche Arbeit von Lunge und Schaeppi als die unsere Kenntnisse am richtigsten ausdrückende nachgewiesen worden ist, muss noch immer beibehalten werden, nachdem die Einwürfe von Kraut dagegen in allen Stücken widerlegt worden sind.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

166. Albert Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

[Achte Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Den Ausgangspunkt zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen bildete ein Gährversuch mit glycerinsaurem Kalk, bei welchem als Roh-Aussaat ein wenig Kuh-Exkreniente genommen worden war.

Der Spaltpilz wurde in der in der VII. Mittheilung¹⁾ beschriebenen Weise rein kultivirt.

Durch den Spaltpilz vergährbar sind Zucker, Milchzucker, Mannit, Dulcit, glycerinsaurer Kalk.

Nichtvergährbar sind Glycerin, Erythrit, Quercit, milchsaurer Kalk, äpfelsaurer Kalk, weinsaurer Kalk, citronensaurer Kalk. In Lösungen dieser Substanzen lebt und vermehrt sich der Spaltpilz nur als Aërobium.

Die Gährungsprodukte von glycerinsaurem Kalk und von Mannit wurden genauer untersucht; sie sollen zunächst beschrieben werden, um den Spaltpilz dadurch zu charakterisiren.

¹⁾ Diese Berichte XV, 868.