

Da 1 Atom Jod einem Atom Kobalt oder Nickel entspricht, die Atomgewichte letzterer gleich, nämlich 59 sind, so entspricht die Differenz der erforderlichen Anzahl Kubikcentimeter von  $\frac{1}{10}$  Natriumdithionitlösung bei beiden Messungen multiplicirt mit 0.0059 dem Gewichte des Nickels, die Anzahl der im zweiten Falle, wo durch Kalilauge und Jod nur Kobalt allein in  $\text{Co}_2\text{O}_3$  überführt wurde, erforderten Kubikcentimeter  $\frac{1}{10}$  Dithionitlösung, ebenfalls mit 0.0059 multiplicirt, dem Gewichte des Kobalts. Bei dieser Modification des Fleischer'schen Verfahrens kann man das Kobalt direct in einer einzigen Operation maassanalytisch bestimmen, erspart sich bei Bestimmung von Kobalt und Nickel nebeneinander die Behandlung mit kochender Ammoniakflüssigkeit und ist jedenfalls sicher, dass das Nickel nur als Oxydul in dem betreffenden Niederschlage enthalten ist.

Bei der Ueberführung des Kobalts in Sesquioxyd durch Jod in der alkalischen Flüssigkeit setze man von letzterem bei gewöhnlicher Temperatur so lange zu, als die Farbe des Niederschlages noch dunkler wird und bringt erst dann zum Kochen; bei dem grossen Atomgewichte des Jods benöthigt man von diesem relativ grössere Mengen.

Beim Vorwalten des Nickels namentlich wende man die Lösungen beider Metalle in verdünnterem Zustande an, da sonst durch das einhüllende Nickeloxydul die Ueberführung des Kobaltoxyduls in Oxyd nicht vollständig werden könnte.

#### 475. H. Köhler: Beitrag zur Kenntniss der substituirten Chlorstickstoffe.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 16. September.)

Bei seinen Untersuchungen über das Dichloräthylamin machte Wurtz <sup>1)</sup> die Beobachtung, dass dieser Körper nach längerem Stehen ein krystallinisches Produkt abscheidet. Später berichtet Wilm <sup>2)</sup>, dass sich das Dichloräthylamin an feuchter Luft zersetzt unter Bildung von salzsaurem Aethylamin. Neuerdings hat Tscherniak <sup>3)</sup> ebenfalls Untersuchungen über denselben Gegenstand publicirt, und giebt an, dass sich vollkommen reines Dichloräthylamin beliebig lange unzersetzt aufbewahren lasse, und dass er die Abscheidung eines krystallinischen Produkts nur an unreinen Präparaten beobachten konnte. Vor kurzer Zeit habe ich diesen Körper nach der bequemen Methode von Tscherniak dargestellt, und ihn mit allen Eigenschaften erhalten, wie dieser Forscher sie angiebt. Nachdem durch oft wieder-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 11, pag. 810.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 427.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst IX, 143.

holtes Fractioniren die krystallinischen Ausscheidungen gänzlich aufgehört hatten, blieb das Präparat in einer gewöhnlichen Stöpselflasche während eines Zeitraums von etwa fünf Monaten bei gewöhnlicher Laboratoriumstemperatur stehen. Vor Kurzem kam mir dasselbe zufällig wieder unter die Hände, und ich war erstaunt, fast die ganze Menge der Flüssigkeit in einen Krystallkuchen verwandelt zu sehen. Beim Oeffnen der Flasche entwichen mächtige Ströme von Salzsäure; das Produkt hatte ganz den so charakteristischen Geruch des Dichloräthylamins verloren, zeigte aber dafür den des Acetylchlorids. Beim Behandeln der Masse mit Wasser, löste sich der krystallinische Theil mit Leichtigkeit auf, und es hinterblieb eine gelb gefärbte Flüssigkeit, welche sich allmählig mit Wasser zu zersetzen begann, indem eine schwache Gasentwicklung auftrat. Nachdem diese Zersetzung beendet war, wurde das hinterbleibende schwere Oel mit Hülfe eines Scheidetrichters vom darüber stehenden Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit, deren Menge etwa 3—4 g betragen haben mag, begann bei etwa 50° zu sieden, und von da bis 100° ging eine farblose Flüssigkeit über, die den charakteristischen Geruch des Chloroforms zeigte. Ueber 100° ging das Thermometer rasch in die Höhe, die Flüssigkeit färbte sich dunkler und stieß dicke Wolken von Salzsäure aus. Es trat also eine Zersetzung ein, und als bei etwa 230° die Destillation beendet war, war in dem Siedekölbchen eine beträchtliche Menge poröser Kohle zurückgeblieben. Der von 50—100° übergegangene Antheil des Destillats liess sich der geringen Menge halber nicht weiter fractioniren. Ich vermuthete, dass in demselben neben Chloroform noch Acetonitril vorhanden sein könnte, welches sich eventuell nach der Gleichung:



gebildet haben konnte. Um dies zu entscheiden brachte ich einen Theil der Flüssigkeit unter Wasser mit Natriumamalgam in Contact. Es trat so in der That der charakteristische Geruch nach Aethylamin auf, und ein über die Flüssigkeit gehaltener und mit Salzsäure befeuchteter Glasstab gab dicke, weisse Nebel aus. Ein weiterer Antheil des ersten Destillats wurde zur Charakterisirung des Chloroforms mit Hülfe der vorzüglichen Hofmann'schen Carbylaminreaction geprüft. Beim Erwärmen der Flüssigkeit mit Aethylaminlösung und einem Stückchen Kali trat heftige Reaction ein, und verbreitete sich der furchtbare Geruch des Carbylamins. Der über 100° siedende Antheil des Destillats konnte seiner Natur nach leider nicht erkannt werden. Er war stark chlorhaltig, entwickelte beim Erhitzen mit Natronkalk einen unverkennbaren Geruch nach Carbylamin, und zersetzte sich mit Sodalösung unter Gasentwicklung.

Der wässrige Auszug des Zersetzungsprodukts von Dichloräthylamin lieferte beim Eindampfen unter Entweichen von Salzsäure und Essigsäure einen schwach gelb gefärbten Krystallkuchen. Derselbe, ersichtlich das Hauptprodukt der Zersetzung, wurde in gut getrocknetem Zustand mit kochendem, absolutem Alkohol behandelt. Etwa  $\frac{1}{6}$  der Menge desselben löste sich hierbei auf, und es hinterblieb ein schön weisses Krystallpulver, das sich bei der Untersuchung als reiner Salmiak erwies. Die alkoholische Auflösung lieferte beim Verdunsten einen grossblättrigen Krystallkuchen, von sehr hygroskopischer Eigenschaft. Der Schmelzpunkt des Produkts konnte nicht genau ermittelt werden, lag aber bei etwa  $80^{\circ}$ . Aus nachstehender Analyse ergibt sich, dass dieser Körper aus salzsaurem Aethylamin bestand, also keine höher substituirte Ammoniakbase enthielt:

Angewandte Substanz . . .	= 0.5185 g
Gefundenes Chlorsilber . .	= 0.9022 g
Chlor . . . . .	= 43.02 pCt.
Berechnet	
für $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$	
Chlor 43.55 pCt.	Gefunden
	43.02 pCt.

Mit Sicherheit wurde also unter den Zersetzungsprodukten des Dichloräthylamins constatirt des Vorhandensein von Salzsäure, Chlorammonium, salzsaurem Monäthylamin, Chloroform, Acetonitril und Acetylchlorid (theilweise Zersetzbarkeit des öligen Produkts durch Wasser, und Entweichen von Essigsäure beim Eindampfen des wässrigen Auszugs). Wodurch diese Zersetzung veranlasst worden ist und wie sie verlaufen ist, lässt sich schwer entscheiden. Man könnte sich einen Theil der Zersetzungsprodukte nach folgenden Gleichungen entstanden denken:

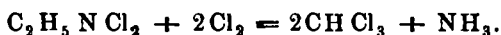
- 1)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,
- 2)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CN} + 2\text{HCl}$ ,
- 3)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 + 2\text{HCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 + 2\text{Cl}_2$ ,
- 4)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 + 3\text{Cl}_2 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 + 3\text{HCl}$ ,
- 5)  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 = \text{CHCl}_3 + \text{CNCl} + \text{HCl}$ .

Da es bekannt ist, wie leicht das Dichloräthylamin bei Gegenwart wasserstoffhaltiger Verbindungen wieder Aethylamin regenerirt<sup>1)</sup>, so ist, wenn man noch berücksichtigt, dass die Salzsäure sich im status nascenti befand, die Gleichung (3) nicht so ganz unwahrscheinlich, wie sie auf den ersten Blick erscheint. Die Entstehung des Chloroforms nach Gleichung (4) und (5) wurde schon von Tscherniak<sup>2)</sup> bei der Bildung des Dichloräthylamins auf dieselbe Weise

<sup>1)</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 107, 257.

<sup>2)</sup> loc. cit.

interpretirt. Vielleicht geschieht die Bildung auch nach folgendem Schema:



Ob die Feuchtigkeit der Luft gleich zu Anfang der Zersetzung eine Rolle gespielt hat, erscheint zweifelhaft, da das Präparat in einer sonst gut schliessenden Flasche aufbewahrt wurde. Vielleicht wurde die Reaction durch ähnliche capillare Oxydationserscheinungen eingeleitet, wie sie Schiel<sup>1)</sup> vor kurzer Zeit beschrieben hat.

Von weiteren Untersuchungen in dieser Richtung werde ich Abstand nehmen, da sich Hr. Tscherniak das Gebiet durch Ankündigung einer Reihe von Reactionen des Dichloräthylamins reservirt hat. Ich nehme gleichzeitig Veranlassung mitzutheilen, dass ich das vor Kurzem<sup>2)</sup> angekündigte Studium der Reaction von Aethylamin auf Dichloräthylamin unterlassen werde, da ich mich bei genauerer Durchsicht der Literatur überzeugt habe, dass bereits im Jahre 1875 von den HH. Victor Meyer und Ambühl<sup>3)</sup> in dieser Richtung Versuche angestellt worden sind.

Delft, am 15. September 1879.

#### 476. A. Bělohoubek: Ueber eine directe Darstellung des Propylenglycols aus Glycerin.

[Mittheilung aus dem Prager Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. September.)

Seit längerer Zeit wird schon nach einem kurzen Verfahren gesucht, um Propylglycol möglichst rasch und praktisch darzustellen, ohne dass dies bisher geglückt wäre. Die nachfolgende Mittheilung giebt eine Methode, welche, wie ich glaube, den Anforderungen entspricht.

Wird Glycerin mit Natrium in Form von Amalgam in dem Verhältniss von 92:23, das ist 1 Molekül zu 1 Atom nach und nach zusammengebracht und allmählig angewärmt, so lässt sich nach dem Erkalten fast alles Quecksilber durch Abgiessen von der erkalteten, durchscheinend gummiartigen Masse entfernen. Diese Masse ist nach Letts in der Hauptsache das Mononatriumglycerat, das sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung eines acrylartigen Geruches zerlegen soll. Ich habe eine solche gummiartige Masse einer trockenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 507.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 770.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 1073.