

538. Albert R. Leeds: Ueber die Reduction der Kohlensäure durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur.

[Berichtigung.]

(Eingegangen am 15. November.)

Die Veröffentlichung meiner Notiz mit obigem Titel (diese Berichte XII, 1836) war verfrüht. Versuche, die ich seither angestellt habe, ergaben, dass sich unter den dort angeführten Bedingungen grosse Mengen von Phosphorwasserstoff entwickeln, jedoch gelang es mir nicht, die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu bestätigen. Der Irrthum kam daher, dass bei den früheren Versuchsreihen, bei denen Palladiumchlorid zum Waschen der gebildeten Gase angewendet worden war, die Gegenwart von Phosphorwasserstoff nicht erkannt und gleichzeitig die reducirende Wirkung dieses Gases auf das erwähnte Salz übersehen wurde.

Als bei einem späteren Versuch 9 l von Luft befreite Kohlensäure 4 Tage lang der Einwirkung von nassem Phosphor ausgesetzt, und dann durch Lösungen von Kaliumjodid, salpetersaurem Silber und Palladiumchlorid gesogen wurden, blieb die erste und letzte Lösung unverändert, während die Höllensteinlösung einen dichten, schwarzen Niederschlag abschied. Man sieht also, dass weder Ozon noch Kohlenoxyd in dem gebildeten Gase vorhanden war. Das Gewicht des Niederschlages von metallischen Silber und Silberphosphid betrug 0.176 g, es war also eine erhebliche Menge von Phosphorwasserstoff gebildet worden. Ein stundenlang durch Silberlösung geleiteter Strom von Kohlenoxyd brachte in derselben keine Reduction hervor.

Hoboken, U. S., 30. October 1879.

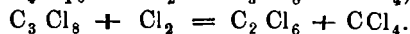
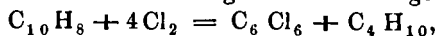
539. Watson Smith: Ueber eine erschöpfende Chlorirung des Isodinaphtyls.

(Eingegangen am 7. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen von Merz und Ruoff haben gezeigt, dass wenn man entweder das Naphtalin durch starkes Erhitzen mit Antimonpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren einer erschöpfenden Chlorirung unterwirft, oder das Perchlornaphtalin mit Antimonpentachlorid oder Jodchlorür längerer Zeit in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, sich das Naphtalinmolekül in Perchlorbenzol, Perchloräthan und Perchlormethan spaltet. Die Bildung der zwei letzteren (C_2Cl_6 und CCl_4) erklärt sich, wenn man mit Graebe¹⁾ annimmt, dass die im Naphtalinmolekül enthaltene Gruppe (C_4H_4)^{II} in Perchlorbutan verwandelt wird, welches gleich nach der Entstehung und bei der vor-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 21.

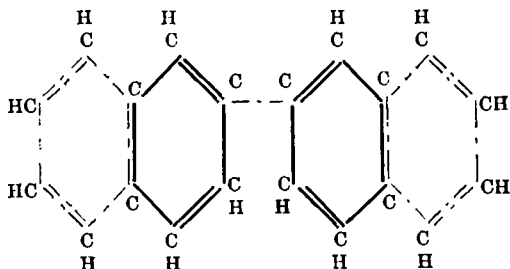
handenen hohen Temperatur wieder in¹⁾ Perchlorpropan und Perchlormethan zerfällt. Später spaltet sich das Perchlorpropan in Perchloräthan und Perchlormethan nach folgenden Gleichungen:



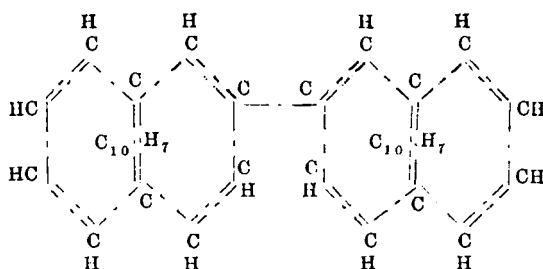
Durch erschöpfende Chlorirung liefert das Diphenyl Perchlordiphenyl, ($\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}$), welches keine Zersetzung erleidet. Dieser Körper ist sehr schwer sublimirbar und liefert federartige Nadeln, die noch nicht bei 270° schmelzen. Die von Merz gemeinschaftlich mit Ruoff, Moe, Zetter u. A. mit einer grossen Anzahl der am besten bekannten Glieder der aromatischen Reihe ausgeführte erschöpfende Chlorirung hat zur Bestätigung der Wahrheit der Kekulé'schen Theorie vielleicht am meisten beigetragen. Es wurde gefunden, dass alle perchlorirten aromatische Körper neben Perchlorparaffingruppen Perchlorbenzol oder ausnahmsweise und selten Perchlordiphenyl lieferten. Die entstehenden Perchlorspaltungsprodukte waren auch zur Bestätigung der Constitutionsformeln der betreffenden Körper wichtig. Es schien mir nun von Interesse, die Ergebnisse einer erschöpfenden Chlorirung des Isodinnaphtyls zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde der Kohlenwasserstoff im Einschmelzrohr nach den Angaben von Merz mit seinem zehnfachen Gewicht Antimonpentachlorid behandelt. Die ganze Masse wurde nun unter theilweiser Verkohlung sogleich schwarz und entwickelte unter starkem Aufbrausen reichlich Chlorwasserstoffgas. Sobald das ganze Antimonpentachlorid zugesetzt war, wurde das Rohr zugeschmolzen und zuerst 2—3 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten entwich beim Oeffnen des Rohres viel Salzsäuregas. Es wurde nun ein Strom ganz trockenes Chlorgas durch die im Rohre enthaltene schwarze Masse durchgeleitet, um alles gebildete Trichlorid wieder in Pentachlorid umzuwandeln. Das Rohr wurde alsdann wieder zugeschmolzen und nun 2—3 Stunden lang auf eine Temperatur von 250° erhitzt. Beim Oeffnen war noch viel Druck vorhanden, aber weniger als vorher. Nach furtherem Chloriren bei 350° , zeigte sich beim Oeffnen wenig Druck. Nachdem wieder Chlorgas durch die resultirende, weiche, schwarze Masse durchgeleitet, wurde das Produkt bei 400° erhitzt, und ergab sich nun beim Oeffnen vollständige Abwesenheit von Druck. Das Reactionsprodukt wurde nun mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure, und nachdem die stark saure Lösung abgegossen worden war mit einer heissen und concentrirten Weinsäurelösung behandelt. Endlich wurde die Masse gut mit Wasser gewaschen, bis das abfliessende Filtrat nicht mehr sauer reagirte. Nach dem Trocknen erschien die

¹⁾ Diese Berichte VII, 1300.

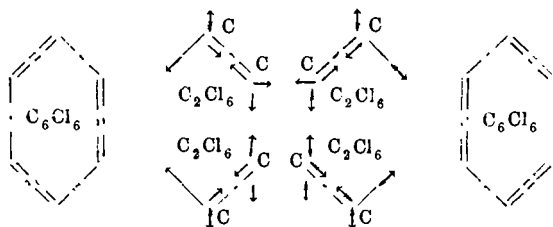
Substanz etwas harzig und lieferte bei der Sublimation kleine, weisse Nadeln, die einen campherähnlichen Geruch besitzen. Dieselben schmelzen bei 182° und bestehen offenbar aus Perchloräthan. Sehr wahrscheinlich war im flüssigen, resp. harzigen Theile etwas Perchlormethan vorhanden, jedoch gewiss in geringer Menge. Die Masse wurde jetzt nochmals im Einschmelzrohr mit dem zehnfachen Gewicht von Antimonpentachlorid behandelt, wobei eine weitere und zwar kräftige Einwirkung unter reichlicher Entwicklung von Salzsäuregas stattfand. Augenscheinlich wurde beim ersten Versuch durch einen mit der Zeit sich auf der Substanz bildenden Ueberzug von Antimontrichlorid die vollständige perchlorirende Einwirkung des Antimonpentachlorids verhindert. Das Rohr wurde nun zugeschmolzen und wieder wie vorher erhitzt. Das Endprodukt bildete eine krystallinische Masse, die gut gewaschen, bei 80° getrocknet und der Sublimation unterworfen wurde, wodurch zunächst kleine Nadeln oder Prismen von Perchloräthan, von campherähnlichem Geruch und dem Schmelzpunkt von 182° erhalten wurden. Später erhielt ich eine reichliche Menge schöner, langer, bei $220-223^{\circ}$ schmelzender Nadeln, die offenbar aus Perchlorbenzol, C_6Cl_6 , bestanden. Dadurch ist also bewiesen, dass das Isodinaphtyl sich nicht unter Bildung von Perchlordiphenyl spaltet, sondern vielmehr der im Isodinaphtyl vorhandene hypothetische Diphenylrest beim Perchloriren eine Zersetzung erleidet. Dieser Vorgang bietet ein besonderes Interesse, da, wie Merz und Ruoff schon gezeigt haben, das Diphenyl selbst bei erschöpfender Chlorirung keine Spaltung erleidet. Es liefert im Gegentheil glatt das Perchlordiphenyl, $C_6Cl_5 \cdots C_6Cl_5$. Dieser Diphenylrest im Isodinaphtyl wird in nachfolgender Formel ersichtlich:



Da ich unter den erhaltenen Produkten das Perchlormethan nicht nachweisen konnte, obgleich ich keineswegs behaupte, dass sich dasselbe bei der Reaction nicht bilde, so glaube ich, dass das Isodinaphtyl sich ziemlich glatt in Perchlorbenzol und Perchloräthan spaltet, sehr wahrscheinlich nach folgendem Schema:



liefert



$C_{10}H_7 \cdots C_{10}H_7$ liefert beim Perchloriren $2 C_6Cl_6 + 4 C_2Cl_6$.

Eine erschöpfende Chlorirung der übrigen zwei Dinaphtyle konnte wahrscheinlich die interessante Frage erledigen, ob die verschiedene Bindungsart des in den drei Isomeren vorhandenen Naphtylrests beim Chloriren eine verschiedene Spaltung des Moleküls hervorbringe oder nicht.

Durch eine erschöpfende Chlorirung des von mir in letzter Zeit synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffes, des Phenylnaphtalins, würden sich wahrscheinlich Perchlordiphenyl und Perchloräthan, resp. ein Gemisch von Perchloräthan und Perchlormethan bilden. Es ist sehr möglich, dass der einfache Benzolrest auf der einen Seite der Bindungsstelle mit dem auf der anderen Seite befindlichen zusammengesetzten Benzolreste im Gleichgewicht steht, wodurch ein perchlorirtes Diphenyl entstehen würde, während die Gruppe $(C_4H_4)^H$ unter Spaltung entweder das Perchloräthan oder ein Gemisch von Perchloräthan und Perchlormethan liefert.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass ich nach der ersten Perchlorirungsstufe des Isodinaphtyls eine etwas harzige Masse erhielt, die beim Sublimiren kleine Nadeln von Perchloräthan lieferte, deren Menge verhältnissmässig gering war. Ferner lieferte ein Theil der in Ligroinäther aufgelösten, mit Thierkohle geschüttelten, filtrirten und zur Trockne eingedampften, harzigen Substanz beim Krystallisiren kleine, sphärische, warzige Massen, die, durch die Lupe betrachtet, als sternförmige, prismatische Gruppen erschienen. Möglicherweise besteht dieser Körper aus dem Perchlorisodinaphtyl. Es ist ebenfalls

möglich, dass unter ähnlichen Umständen sich ein Perchlorphenylnaphtalin bilden kann. Alle diese Fragen werde ich bald untersuchen.

Zürich, Universitätslaboratorium.

540. J. W. Brühl: Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. November.)

Seit ungefähr anderhalb Jahren beschäftige ich mich mit Untersuchungen über den Zusammenhang der chemischen Constitution organischer Verbindungen mit ihren physikalischen Eigenschaften. Ich habe der chemischen Section der die jährigen Naturforscherversammlung in Baden-Baden über die bisher erzielten Ergebnisse eine kurze Mittheilung gemacht. In Liebig's Annalen erscheint demnächst eine diesen Gegenstand betreffende ausführliche Abhandlung und es wird der Chemischen Gesellschaft vielleicht nicht unerwünscht sein, wenn ich den Inhalt jener Publication hier im Auszuge mittheile.

Meine Arbeiten beschränken sich bisher auf die Vergleichung des specifischen Gewichts, der Brechungsexponenten und des aus diesen Constanten ermittelten Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögens flüssiger Körper.

Von den physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen ist das molekulare Brechungsvermögen, auch Refractionsäquivalent genannt, schon eingehend studirt worden, vorzugsweise durch H. Landolt und J. H. Gladstone, und es haben sich bereits manche interessante Beziehungen zwischen dieser physikalischen und den chemischen Eigenschaften der Substanzen ergeben.

Auf Veranlassung von Professor Landolt entschloss ich mich daher zunächst dieses Gebiet einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Ich theile hier nur diejenigen Resultate mit, welche ich bei dem Vergleich des molekularen Brechungsvermögens erhalten habe. Die Ergebnisse der Vergleichung der übrigen Constanten wird man in den Annalen finden.

Die lichtbrechende Kraft ist eine Eigenschaft des Stoffes, welche abhängig ist von dessen chemischer Zusammensetzung — der Qualität und dem Mischungsverhältniss der Elemente — aber sie wird zunächst auch bedingt durch dessen Dichtigkeit, so zwar, dass die dichteren Körper in der Regel die stärker brechenden sind und sie wird ferner beeinflusst durch die Temperatur. — Wir sind nun bei flüssigen (und