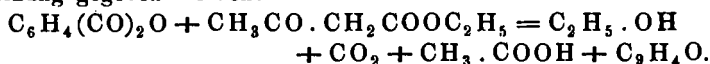


Operation, unterwirft das Reaktionsprodukt einer analogen Behandlung mit Alkohol und Eisessig u. s. w., wie sie sub IV angegeben ist, und erhält dabei einen unlöslichen Körper C und einen löslichen D.

Der Körper C erwies sich mit dem vorher als A bezeichneten identisch, also als *o*-Tribenzoylenbenzol (C_9H_4O)₃:

	Gefunden	Berechnet
C	84.53	84.37 pCt.
H	3.39	3.13 -

Es kann die Entstehung einer Verbindung C_9H_4O durch folgende Gleichung gegeben werden:

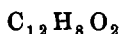


Die in diesem Schema fungirenden Spaltungsprodukte Alkohol und Essigsäure könnten Veranlassung zu dem beobachteten Geruch nach Essigäther geworden sein.

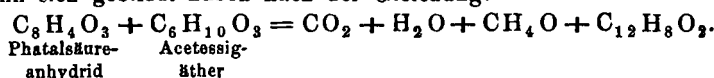
Die zweite Verbindung, D, giebt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol feine, schwefelgelbe Nadeln, welche bei 209—211° schmelzen. Die geschmolzene Masse erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Die Verbrennungen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_8O_2$
C	78.26	78.39	78.26 pCt.
H	4.49	4.40	4.35 -

Die Verbindung von einer Formel



kann sich gebildet haben nach der Gleichung:



Speculationen über die Constitution dieser Verbindung bleiben bis nach Prüfung der Umsetzungen des Körpers aufgespart.

176. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von molekularem Silber auf die Kohlenstoffchloride.

[Anszug aus einer der kais. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 31. März vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 9. April; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht zu untersuchen, ob sich die einzelnen Chloratome der verschiedenen Kohlenstoffchloride gegen ein chlorentziehendes Mittel gleich oder ungleich verhalten, habe ich auf dieselben molekulares Silber einwirken lassen und zwar bei verschiedenen Temperaturen. Wenn die Chloratome sich gleich verhalten, dann war

entweder gar keine Einwirkung zu erwarten, oder aber Isolirung des Kohlenstoffs neben Entstehung von Chlorsilber. Im entgegengesetzten Falle dagegen konnten, wenn überhaupt eine Einwirkung stattfand, Chloride geringeren Chlorgehaltes entstehen.

1) Einwirkung von molekularem Silber auf
Carbontetrachlorid, CCl_4 ,

Das zu meinen Versuchen verwendete Präparat war von Kahlbaum bezogen und durch Waschen, Trocknen und Fraktioniren gereinigt. Siedepunkt 78° , Dampfdichte 5.64 statt 5.33. 3 g molekulares Silber wurden mit 8 g Kohlenstofftetrachlorid mehrere Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 200°C . erhitzt. Nach dieser Zeit war das Volumen der Flüssigkeit in der Röhre sichtlich kleiner geworden. Nach dem Oeffnen wurde der Röhreinhalt mit Aether ausgezogen, und die ätherische Lösung von dem festen Rückstand abfiltrirt. Dieser bestand aus Chlorsilber. Die Lösung wurde durch Abdestilliren des Aethers auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Erkalten krystallisirten aus derselben schöne, farblose Nadeln. Diese lösten sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, beim Erhitzen verflüchtigten sie sich, ohne vorher zu schmelzen. Diese Eigenschaften deuteten auf Perchloräthan, C_2Cl_6 , das specifische Gewicht des Körpers betrug 1.9, während C_2Cl_6 2.0 verlangt. Eine Chlorbestimmung lieferte die Gewissheit, dass Perchloräthan entstanden war.

	Berechnet f. C_2Cl_6	Gefunden
Cl	89.87	90.48 pCt.

Bei einem anderen Versuch wurden dieselben Gewichtsmengen Silber und Kohlenstofftetrachlorid, wie bei dem eben beschriebenen, auf 250°C . erhitzt. Die im Rohre befindliche Flüssigkeit wurde untersucht, wobei sich zeigte, dass sie nur aus nicht angegriffenem Kohlenstofftetrachlorid und darin gelöstem C_2Cl_6 bestand. Ein anderes Chlorid, etwa C_2Cl_4 , war also nicht entstanden. Beim Erhitzen von Silber und Carbontetrachlorid am Rückflusskühler liess sich ebenfalls die Bildung von Perchloräthan beobachten, doch nur in geringer Menge.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich ein Chloratom im Carbontetrachlorid leichter durch Silber entziehen lässt, als die übrigen.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch das Verhalten von Kohlenstofftetrachlorid gegen Wasser bei höherer Temperatur beobachtet. Wurde Tetrachlorkohlenstoff mit einem Ueberschuss von Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 250°C . erhitzt, so entstanden Kohlensäure und Salzsäure, nahm ich aber nur sehr geringe Mengen von Wasser, so bildete sich auch Kohlenoxychlorid, wie an dem Geruch leicht zu erkennen war. Es werden demnach zwei Chloratome durch Sauerstoff leichter ersetzt, als die beiden anderen. Die beim ersten Ver-

sich beobachtete Kohlensäure stammte wohl von einer Zersetzung des zuerst entstandenen Kohlenstoffoxychlorid durch überschüssiges Wasser.

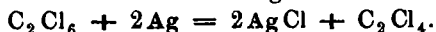
2) Einwirkung von molekularem Silber auf Perchloräthan, C_2Cl_6 .

5 g Perchloräthan wurden mit 5 g Silber im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

Eine stärkere Einwirkung zeigte sich erst, als die Erhitzung bis auf $280^\circ C$. getrieben war. Der Röhreninhalt wurde in einem Kolben im Paraffinbade auf 180° erhitzt, und die hierbei abdestillirende Flüssigkeit fraktionirt. Sie bestand aus einer bei $118^\circ C$. siedenden Verbindung und unangegriffenem Perchloräthan. Der Siedepunkt 118° deutete auf Perchloräthylen, C_2Cl_4 . Die Dampfdichte und zwei Chlorbestimmungen bestätigten diese Vermuthung.

	Berechnet	Gefunden	
Dampfdichte	5.78	6.08	—
Chlorgehalt	85.54	85.38	86.06 pCt.

Der Process verläuft also nach folgender Gleichung:



3) Einwirkung von molekularem Silber auf Perchloräthylen, C_2Cl_4 .

Ein Präparat, dessen Reinheit durch den Siedepunkt 118° und die Dampfdichte 5.89 erwiesen war, wurde mit molekularem Silber mehrere Tage lang im zugeschmolzenen Rohr auf $300^\circ C$. erhitzt. Nach dieser Zeit zeigte sich das Silber fast gar nicht angegriffen, es reagirt also bei dieser Temperatur Perchloräther noch nicht mit Silber. Bei einem zweiten Versuche wurden die Dämpfe von Perchloräthylen über erhitztes Silber geleitet. Es wurde dabei die Verbindung unter Abscheidung von Kohle total zersetzt. Es wäre übrigens möglich, dass man bei sorgfältiger Regulirung der Temperatur nur ein Chloratom jedem Kohlenstoffatom entziehen könnte, so dass man die Verbindung C_2Cl_6 erhielte.

Diese Versuche scheinen mir deutlich darauf hinzuweisen, dass die einzelnen Chloratome, wenigstens soweit dies das Carbontetrachlorid und das Perchloräthan angeht, nicht mit der gleichen Affinität an den Kohlenstoff gebunden sind, ein Ergebnis, dass im vollsten Einklange steht mit einer grossen Menge von Erscheinungen, als da sind: die Zersetzung der Kohlenchloride beim Durchstreichen durch glühende Röhren, die successive Reduktion von Kohlenstofftetrachlorid mit Wasserstoff in statu nascendi, die successive Substitution des Wasserstoffs im Methan durch Chlor u. a.

Wenn die zahlreichen Versuche, isomere Verbindungen herzustellen, deren Isomerie auf der Verschiedenartigkeit der Kohlenstoffvalenzen basirt, zu keinem positiven Resultat geführt haben, so scheint mir dies kein Gegenbeweis zu sein. Es wäre ja möglich, dass trotz der Verschiedenartigkeit der Kohlenstoffvalenzen immer nur die Verbindung entsteht, welche die beständigste ist, so zwar, dass die an das Kohlenstoffatom angelagerten Radikale die Valenzen, an welche sie dem Verlaufe der Reaktion nach gebunden sein sollten, mit denjenigen vertauschen, zu welchen sie mit einer grössern Affinität angezogen werden.

Man nimmt ja auch an, dass die beiden Valenzen des Sauerstoffs ihrer Natur nach verschieden sind, und doch glaubt man nicht, dass z. B. zwei isomere Natriumnitrate von der Formel $\text{Na}^-\text{O}^+\text{NO}_2$ und $\text{Na}^+\text{O}^-\text{NO}_2$ existiren.

Prag, Universitätslaboratorium, im April 1881.

177. Heinrich Struve: Zur Kenntniss der Blutkrystalle und des Blutfarbstoffes.

(Eingegangen am 10. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Frisch bereitete Blutkrystalle, die durch eine Einwirkung von Alkohol in den unlöslichen Zustand, wobei durchaus keine Veränderung der Krystallformen erfolgt, übergeführt worden sind, lassen sich durch eine darauf folgende Behandlung mit Spiritus und Aetzammoniak vollständig entfärben. Der ammoniakalische Spiritus nimmt dabei eine rothbraune Färbung an und giebt, vor der Spalte des Spektralapparates betrachtet, einen deutlichen Absorptionsstreifen im rothen Spektrum, während die Krystalle unter Beibehaltung ihrer Form farblos oder schwach gelblich gefärbt erscheinen.

Bei einer Behandlung der unlöslichen Blutkrystalle mit Eisessig erfolgt augenblicklich eine starke Aufblähung derselben, ohne weitere Veränderung der Formen. Hierbei löst sich der Farbstoff in der Säure auf. Lässt man die Essigsäure verdunsten, einerlei, ob bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur, so schrumpfen die Krystalle zu mehr oder weniger unförmlichen Massen zusammen, sowie man aber wieder Eisessigsäure hinzugiebt, erfolgt augenblicklich das Aufquellen und die Krystalle stellen sich in ihrer früheren Grösse und Form wieder her. Diese Erscheinungen, die sich in ausgezeichnetster Weise unter dem Mikroskope verfolgen lassen, können, so oft und so viel man will, an ein und demselben Präparate hervorgerufen werden, ohne bemerkbare Abnahme des Aufquellens, selbst nachdem die