

## Über die Einwirkung von molecularem Silber auf die Kohlenstoffchloride.

Von Phil. Dr. **Heinrich Goldschmidt**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1881.)

Die in vorliegender Abhandlung beschriebenen Versuche habe ich unternommen in der Absicht, durch dieselben etwas beizutragen zur Lösung der Frage nach der Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen. Der Gedanke, von dem ich ausgieng, war der folgende: Sind an die  $n$  Valenzen eines Elementes  $X$ ,  $n$  Chloratome mit der gleichen Affinität gebunden, so müssen sie sich bei einer bestimmten Temperatur chlorentziehenden Mitteln gegenüber ganz gleich verhalten. Es werden entweder alle  $n$  Chloratome aus der Verbindung herausgenommen unter Isolirung von  $X$ , oder es findet überhaupt keine Einwirkung statt. Sind dagegen die  $n$  Chloratome mit verschiedenen Affinitäten mit  $X$  verknüpft, so können chlorentziehende Agentien möglicherweise nur einen Theil des Chlors entziehen, und es entstehen Chloride von geringerem Chlorgehalt. Es handelt sich also in dem gegebenen Falle darum, ob die Kohlenstoffchloride beim Erhitzen mit molecularem Silber Kohle geben, unangegriffen bleiben, oder ob ein Theil des Chlors entzogen und chlorärmere Chloride gebildet werden.

### I. Einwirkung von molecularem Silber auf Carbon-tetrachlorid $\text{CCl}_4$ .

Das Präparat, welches ich benützte, stammte aus der Fabrik von Kahlbaum. Die Flüssigkeit wurde zum Zwecke der Reinigung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf rectificirt. Der grösste Theil davon ging bei  $78^\circ \text{C}$ . über. Um mich von der Reinheit des Körpers zu überzeugen, machte ich zwei Dampfdichtenbestimmungen nach der Luftverdrängungsmethode.

1. Bei der Temperatur des siedenden Wassers. 0·082 Grm. verdrängten 12·5 CC. Luft bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstande von 746 Mm.
2. Im Anilindampf. 0·1305 Grm. verdrängten 19·6 CC. Luft bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstande von 746 Mm.

Berechnet	Gefunden	
Dampfdichte. . . . . 5·33	5·66	5·64

3 Grm. moleculares Silber (nach der Methode von Wislicenus bereitet) wurden mit 8 Grm. Carbontetrachlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. erhitzt. Nach 12 Stunden zeigte sich die Flüssigkeit etwas bräunlich gefärbt und von kleinerem Volumen als im Anfange. Beim Öffnen des Rohres fand sich kein Druck vor. Der Inhalt wurde mit Äther ausgezogen. Der Rückstand enthielt kein metallisches Silber mehr, sondern bestand nur aus Chlorsilber. Die ätherische Lösung wurde durch Destillation eingeengt. Nach dem Erkalten schieden sich aus derselben schöne, farblose Nadeln aus. Die Mutterlauge wurde von ihnen abgossen, weiter eingeengt und durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens wurden weitere Mengen des krystallisirten Körpers erhalten. Derselbe war in Alkohol und Äther leicht, in Wasser nicht löslich. Er zeigte einen kampherähnlichen Geruch und sublimirte ohne vorher zu schmelzen. Alle diese Eigenschaften deuteten darauf hin, dass der Körper Perchloräthan  $C_2Cl_6$  war. Das specifische Gewicht fand ich zu 1·9, während die meisten Lehrbücher für  $C_2Cl_6$  das specifische Gewicht 2·0 angeben.

0·126 Grm. wurden mit Ätzkalk zum Behufe einer Chlorbestimmung erhitzt und gaben 0·4625 Grm. Chlorsilber.

Berechnet für $C_2Cl_6$	Gefunden
Cl. . . . . 89·87%	90·48%

Der entstandene Körper war also wirklich Perchloräthan.

Aus dem Versuche geht hervor, dass das Silber dem Carbontetrachlorid bei einer Temperatur von 200° C. nur eines der Chloratome zu entziehen vermag, und dass dieses also lockerer mit dem Kohlenstoff verknüpft ist, als die andern. Es gehört

übrigens nicht einmal die Temperatur von  $200^{\circ}$  dazu, um die Reaction zu ermöglichen. Schon beim Kochen von Silber mit  $\text{CCl}_4$  am Rückflusskühler bilden sich geringe Mengen von  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ .

Der Versuch, Carbontetrachlorid auf Zink wirken zu lassen, gab ein negatives Resultat. Nach mehrwöchentlichem Erhitzen auf  $250^{\circ}$  C. zeigte sich das Zink nicht merklich angegriffen.

Ich will hier noch eines Versuches mit  $\text{CCl}_4$  erwähnen, der für die in dieser Arbeit behandelten Frage von Wichtigkeit zu sein scheint. Ich erhitzte Carbontetrachlorid mit einer ziemlich grossen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf  $250^{\circ}$ . Es zersetzte sich hierbei das Chlorid in Kohlensäure und Salzsäure. Als aber  $\text{CCl}_4$  mit einer sehr geringen Menge Wasser erhitzt wurde, machte sich beim Öffnen des Rohres der penetrante Geruch des Kohlenoxychlorides  $\text{COCl}_2$  bemerkbar. Es scheint daraus hervorzugehen, dass im Molekül  $\text{CCl}_4$  zwei Chloratome leichter von Wasser angegriffen werden, als die beiden anderen. Das Auftreten von Kohlensäure, wenn ein Überschuss von Wasser vorhanden war, erklärt sich dahin, dass das zuerst entstehende Carbonylchlorid weiter in Kohlensäure und Salzsäure zersetzt wird.

## II. Einwirkung von molecularem Silber auf Perchloräthan $\text{C}_2\text{Cl}_6$ .

5 Grm. Perchloräthan wurden mit dem gleichen Gewicht Silber mehrere Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf  $250^{\circ}$  C. erhitzt. Da nach dem Erkalten das Aussehen des Rohres zeigte, dass noch sehr viel  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  unverändert geblieben war, wurde die Temperatur auf  $280^{\circ}$  gesteigert und dieselbe durch sechs Stunden so hoch erhalten. Sodann wurde der Inhalt des Rohres in einen Kolben gethan und aus einem Paraffinbade der flüchtige Antheil desselben abdestillirt. Die zwischen  $120$  und  $180^{\circ}$  übergehende Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Hiedurch gelang es, einen zwischen  $115$  und  $120^{\circ}$  siedenden Körper zu isoliren, während nach jedesmaliger Destillation unangegriffenes  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  zurückblieb. Der Siedepunkt des erwähnten Körpers deutete darauf hin, dass derselbe Perchloräthylen  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  war. Analyse und Dampfdichtenbestimmung bestätigten diese Vermuthung.

0.1095 Grm. verdrängten in Anilindampf erhitzt, 15 CC. Luft bei einer Temperatur von 15° und 752 Mm. Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte . . . . .	5.78	6.08

0.2705 Grm. gaben mit Ätzkalk und Zinkstaub erhitzt 0.941 Grm. AgCl.

0.211 Grm. von einer anderen Darstellung gaben beim Behandeln mit AgNO<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> im zugeschmolzenen Rohr 0.728 Grm. AgCl.

Berechnet für C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Gefunden	
Cl. . . . .	85.54 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	86.06 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> 85.38 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>

Der entstandene Körper war demnach wirklich Perchloräthylen. Es werden also von den sechs Chloratomen des Perchloräthans zwei leichter durch Silber herausgenommen als die übrigen.

### III. Einwirkung von molecularem Silber auf Perchloräthylen C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

Das zu diesen Versuchen verwendete Perchloräthylen stammte aus der Fabrik von Kahlbaum, und war durch mehrmaliges Fractioniren gereinigt. Der Siedepunkt desselben war 118° C. Eine Dampfdichtenbestimmung wurde unternommen, um mich von der Reinheit des Körpers zu überzeugen.

0.1325 Grm. verdrängten 19 CC. Luft bei einer Temperatur von 18° und 756 Mm. Barometerstand

Berechnet für C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Gefunden
Dampfdichte . . . . .	5.78                      5.89

Moleculares Silber wurde mit einem Überschuss von C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> mehrere Tage lang auf 300° C. erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres, in dem die Erhitzung vorgenommen worden war, zeigte sich das Silber nur zum geringsten Theile in Chlorsilber verwandelt. Es findet also bei 300° noch keine merkliche Einwirkung statt. Einen zweiten Versuch stellte ich in der Weise an, dass der Dampf von Perchloräthylen über in einem Rohr erhitztes Silber geleitet wurde. Es trat in diesem Falle Ausscheidung von Kohle neben Bildung von Chlorsilber auf. Die Flüssigkeit, welche durch Condensation der über das Silber geleiteten Dämpfe

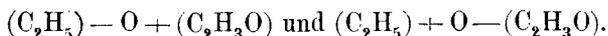
gewonnen wurde, erwies sich als unverändertes Perchloräthylen. Der Siedepunkt war  $118^{\circ}$  C., die Dampfdichte 5.89. Bei der Temperatur, auf welche das Silber bei diesem Versuche erhitzt war, werden also sämtliche Chloratome dem Perchloräthylen entzogen. Es ist aber dadurch noch nicht bewiesen, dass sie mit gleicher Stärke an den Kohlenstoff gebunden sind. Vielleicht gelingt es bei gehöriger Regulirung der Temperatur nur die Hälfte des Chlors der Verbindung zu entziehen. Es müsste dann  $C_6Cl_6$ , Julin's Chlorkohlenstoff, entstehen. Versuche in dieser Richtung behalte ich mir vor.

---

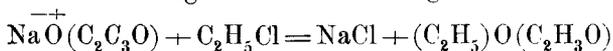
Indem man die Resultate, der oben beschriebenen Experimente überblickt, sieht man, dass diejenigen Erscheinungen eingetroffen sind, die unter der Annahme der Ungleichartigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen zu erwarten waren. Und ich glaube nicht, dass meine Versuche von der Theorie der gleichartigen Valenzen aus erklärt werden können. Wieso würde es geschehen, dass, je weiter man mit der Entchlorung fortschreitet, eine desto höhere Temperatur angewendet werden muss? Und andererseits, warum entsteht bei einer Temperatur, bei der die Bildung mehrerer Chloride möglich wäre, doch nur eines derselben? Es bezieht sich dieses auf einen Versuch, bei dem Silber mit einem Überschuss von Carbontetrachlorid längere Zeit auf  $300^{\circ}$  C. erhitzt wurde, und wobei doch nur Perchloräthan entstand und keine Spur von Perchloräthylen, das doch bei dieser Temperatur aus  $C_2Cl_6$  gebildet wird. Es lässt sich dieses nur unter der Annahme erklären, dass das eine Chloratom in  $CCl_4$  mit weit geringerer Festigkeit gebunden ist, als die übrigen, denn im entgegengesetzten Falle hätte auch  $C_2Cl_4$  entstehen müssen. Übrigens sind ja die von mir angestellten Versuche durchaus nicht die einzigen, bei welchen ein ungleichartiges Verhalten der Chloratome in den diversen Kohlenchloriden beobachtet wird. Die Zersetzung der Dämpfe derselben, wenn sie durch glühende Röhren geleitet werden, entsprechen ganz der Zersetzung durch Silber.  $CCl_4$  zerfällt in  $C_2Cl_6$  und  $Cl_2$  einerseits, in  $C_2Cl_4$  und  $2Cl_2$  andererseits.  $C_2Cl_6$  gibt Chlor und Perchloräthylen, letzteres zerfällt je nach der Temperatur der Röhre, durch die es geleitet wird entweder in  $C_6Cl_6$  und Chlor, oder in Kohlenstoff und Chlor.

Die Ungleichartigkeit der vier C-Valenzen tritt auch bei der Substitution des Wasserstoffs im Methan durch Chlor hervor, indem hiebei nicht sofort  $\text{CCl}_4$  entsteht, sondern successive  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$ . Ebenso werden bei der Reduction des Carbontetrachlorides durch nascirenden Wasserstoff die Chloratome nicht auf einmal, sondern nacheinander herausgenommen.

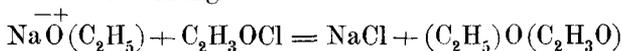
Was nun den Misserfolg so vieler Versuche anbelangt, isomere Körper darzustellen, deren Isomerie auf der Verschiedenheit der Valenzen, an welche gewisse Gruppen gebunden sind, beruhen soll, so glaube ich nicht, dass dieser ein Beweis für die Gleichartigkeit der Valenzen sein kann. Es ist eine durch eine grosse Zahl von Erscheinungen gestützte Hypothese, dass die beiden Valenzen des Sauerstoffs verschiedener Natur sind, oder mit anderen Worten, der Sauerstoff ist bipolar. Nun wird aber doch Niemand behaupten wollen, es müssten in Folge dieser Ungleichartigkeit der beiden O-Valenzen z. B. zwei verschiedene Essigsäureäthyläther existiren von den Formeln:



Und es entsteht ja auch in der That eine und dieselbe Verbindung, ob nun die Darstellung nach der Gleichung



oder nach der Gleichung



verläuft. Bei der Bildung nach der zweiten Gleichung müssen jedenfalls die Radicale Acetyl und Äthyl ihre Stellungen zu dem sie verknüpfenden Sauerstoff getauscht haben.

Ein ähnlicher Platzwechsel kann möglicher Weise auch unter den an ein Kohlenstoffatom gelagerten Radicalen stattfinden, in dem Sinn, dass immer die beständigste Verbindung entsteht.

Prag, Universitätslaboratorium im März 1881.