

MITTHEILUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN ZÜRICH.

N^o 52.

1850.

C. Löwig und E. Schwelzer, — Untersuchungen über die Verbindungen des Stibäthyls.

(Zweite Abhandlung. — Fortsetzung.)

wodurch die Bromverbindung als eine vollkommen farblose, wasserklare, durchsichtige, schwere Flüssigkeit gefällt wird. Dieselbe wird noch einigemal mit Wasser gewaschen, dann auf Chlorcalcium gestellt und nach einigen Tagen von demselben abgossen. Auch kann man, um die Verbindung zu reinigen, dieselbe mehrmalen aus der weingeistigen Lösung durch Wasser fällen. Das Bromstibäthyl erscheint als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,953 spez. Gewicht bei 17°, welche bei - 10° zu einer schneeweissen, krystallinischen Masse erstarrt; es riecht unangenehm terpeninartig, reizt beim Erwärmen stark zu Thränen und bewirkt heftiges Niesen, ähnlich wie Chloral. In Wasser ist es gänzlich unlöslich, es löst sich aber leicht in Weingeist und Aether; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser vollständig gefällt. Das Bromstibäthyl ist nicht flüchtig, und selbst mit Wasserdämpfen geht nichts über. Es brennt mit weisser Flamme unter Entwicklung stark saurer Dämpfe; unterwirft man es einer Destillation, so erhält man neben andern Produkten, eine stark rauchende Flüssigkeit von unerträglichem Chloralgeruch.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Entwicklung bromwasserstoffsaurer Dämpfe; Chlor scheidet augenblicklich das Brom aus. Gegen Metallsalze verhält sich die weingeistige Lösung des Bromstibäthyls ganz wie Bromkalium.

Das Bromstibäthyl wurde wie die Jodverbindung analysirt.

1. 0,784 Gramm Substanz gaben:

0,543 Gr. Kohlensäure = 18,87 % Kohlenstoff.

0,309 » Wasser = 4,35 % Wasserstoff.

2. 0,590 Gramm Substanz gaben:

0,412 Gr. Kohlensäure = 19,05 % Kohlenstoff.

0,224 » Wasser = 4,25 % Wasserstoff.

3. 1,358 Gramm Substanz gaben:

0,932 Gr. Kohlensäure = 18,94 % Kohlenstoff.

0,491 » Wasser = 4,01 % Wasserstoff.

4. 0,497 Gramm Substanz gaben:

0,496 Gr. Bromsilber = 42,42 % Brom.

5. 0,589 Gramm Substanz gaben:

0,592 Gr. Bromsilber = 42,63 % Brom.

| | | gefunden | | | |
|--------|-------------|-------------|---------|---------|---------|
| 12 At. | Kohlenstoff | 72 . 19,15 | . 18,87 | . 19,05 | . 18,94 |
| 15 » | Wasserstoff | 15 . 4,00 | . 4,35 | . 4,25 | . 4,01 |
| 1 » | Antimon | 129 . 34,30 | . 34,36 | . 34,07 | |
| 2 » | Brom | 160 . 42,55 | . 42,42 | . 42,63 | |
| | | ----- | | | |
| | | 376 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Formel: Stä Br₂.

Stibäthyl und Chlor.

Lässt man in einen mit Chlorgas gefüllten Ballon aus einer engen Röhre Tropfen von Stibäthyl fallen, so

entzünden sich dieselben im Momente der Berührung und verbrennen mit heller, rüssiger Flamme. Bringt man über Quecksilber in trocknes, chlorwasserstoffsaurer Gas Stibäthyl, so steigt sogleich das Quecksilber, das Volumen vermindert sich um die Hälfte, das rückständige Gas ist Wasserstoffgas, während sich Chlorstibäthyl gebildet hat. Man bemerkt an den Stellen, an welchen das Stibäthyl das Gas herührt, eine fortwährende Entwicklung von Gas, während im gleichen Verhältniss das Quecksilber steigt. Uebergießt man das Stibäthyl mit rauchender Salzsäure, so bildet sich ebenfalls unter Entwicklung von Wasserstoffgas Chlorstibäthyl; im Anfange färbt sich das Stibäthyl auf der Oberfläche dunkel, zuletzt aber erscheint das Chlorstibäthyl vollkommen farblos. Man erhält die Verbindung rein und leicht, wenn man die concentrirte Lösung des reinen, salpetersauren Stibäthyloxyds mit starker Salzsäure mischt; es fällt sogleich das Chlorstibäthyl nieder und sammelt sich auf dem Boden als eine farblose Flüssigkeit an. Man reinigt die Verbindung auf gleiche Weise, wie das Bromstibäthyl. Uebrigens gehen alle bereits beschriebenen Verbindungen durch Behandlung mit Salzsäure in Chlorstibäthyl über. Dasselbe ist eine vollkommen farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,540 spez. Gewicht bei 17°. Es riecht stark terpeninartig, schmeckt bitter wie Stibäthyloxyd, ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether; bei — 12° ist es noch flüssig. Kocht man das Chlorstibäthyl mit Wasser, so scheint sich mit den Wasserdämpfen eine kleine Menge unverändert zu verflüchtigen. Bei der Destillation für sich zeigt es ähnliche Erscheinungen, wie das Bromstibäthyl. Concentrirte Schwefelsäure auf Chlorstibäthyl gebracht entwickelt augenblicklich chlorwasserstoffsaurer Gas unter

starker Wärmeentwicklung, während umgekehrt Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung des schwefelsauren Stibäthoxyds Chlorstibäthyl fällt; die Ursache liegt in dessen Unlöslichkeit. Im Uebrigen verhält sich das Chlorstibäthyl wie Chlorkalium oder Chlornatrium.

Die Analyse geschah auf gleiche Weise, wie die des Jod- und Bromstibäthyls.

1. 0,458 Gramm Substanz gaben:

0,421 Gr. Kohlensäure = 25,11 % Kohlenstoff,

0,230 » Wasser = 5,55 % Wasserstoff.

2. 0,381 Gramm Substanz gaben:

0,350 Gr. Kohlensäure = 25,04 % Kohlenstoff,

0,190 » Wasser = 5,48 % Wasserstoff.

3. 0,697 Gramm Substanz gaben:

0,642 Gr. Kohlensäure = 25,11 % Kohlenstoff,

0,340 » Wasser = 5,41 % Wasserstoff.

4. 0,544 Gramm Substanz gaben:

0,540 Gr. Chlorsilber = 24,63 % Chlor.

5. 0,336 Gramm Substanz gaben:

0,330 Gr. Chlorsilber = 24,28 % Chlor.

6. 0,672 Gramm Substanz gaben:

0,660 Gr. Chlorsilber = 24,20 % Chlor.

| | | gefunden | | | | |
|--------|-------------|----------|---------|---------|---------|---------|
| 12 At. | Kohlenstoff | 72 | · 25,17 | · 25,11 | · 25,04 | · 25,11 |
| 15 » | Wasserstoff | 15 | · 5,25 | · 5,55 | · 5,48 | · 5,41 |
| 1 » | Antimon | 129 | · 45,45 | · 45,27 | · 45,20 | · 45,28 |
| 2 » | Chlor | 71 | · 24,72 | · 24,63 | · 24,28 | · 24,20 |
| | | 287 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Formel: Stä Chl_2 .

Stibäthyl und Cyan.

Bringt man genau 2 At. Cyanquecksilber und 1 At. Schwefelstibäthyl, beide in der wässrigen Lösung zusammen, so besitzt die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit in einem auffallenden Grade den Geruch und Geschmack der Blausäure; gegen Metallsalze verhält sich dieselbe wie eine Lösung von Cyankalium, salpetersaures Silberoxyd fällt sogleich Cyansilber. Vermischt man die Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxyd-oxydulsalz, so bildet sie augenblicklich Berlinerblau, und setzt man zu der von Berlinerblau abfiltrirten Flüssigkeit Salzsäure, so fällt Chlorstibäthyl nieder. Aus diesen Reactionen geht hervor, dass die Lösung Cyanstibäthyl enthält. Lässt man jedoch dieselbe 24 Stunden stehen, so erhält man die Reactionen nicht mehr, und namentlich findet keine Fällung von Berlinerblau mehr statt, schneller noch verschwinden die Reactionen beim Erwärmen der Flüssigkeit. Hieraus folgt, dass nach einiger Zeit eine Umsetzung stattfindet, in deren Folge das Cyanstibäthyl verschwindet. Kocht man die veränderte Flüssigkeit mit Kali, so bemerkt man eine reichliche Entwicklung von Ammoniak.

Wir werden in unserer nächsten Ahandlung, in welcher die Zersetzungsprodukte des Stibäthyls und seiner Verbindungen beschrieben werden sollen, nochmals auf das Cyanstibäthyl zurückkommen.

Setzt man Jodstibäthyl zu einer weingeistigen Lösung von Cyanquecksilber, so löst sich das anfangs gefällte Jodquecksilber wieder auf, wenn das Jodstibäthyl in grösserer Menge hinzugefügt wird. Aus der Lösung krystallisirt während des freiwilligen Verdunstens ein Salz in kleinen, schwefelgelben, glänzenden, harten Krystal-

len, welche in Wasser und Weingeist vollständig löslich sind. Setzt man zu der wässrigen Lösung etwas verdünnte Salzsäure, so wird sogleich Jodquecksilber gefällt, während gleichzeitig Chlorstibäthyl und Blausäure gebildet werden. Diese Krystalle bestehen ohne Zweifel aus Jodquecksilber und Cyanstibäthyl, entsprechend den Verbindungen des Jodquecksilbers mit Cyankalium.

Ueber die Zusammensetzung des Stibäthyls.

Wirft man einen Blick auf das Stibäthyl, so überrascht zunächst seine enorme Verbindungsfähigkeit mit den negativen Elementen. Versteht man unter einem organischen Radicale ganz allgemein einen bestimmten Atomencomplex gleicher oder verschiedener Elemente auf eine solche Weise verbunden, dass sich derselbe ganz wie ein Atom eines Elementarstoffs gegen andere Elemente verhält, so ist in der ganzen organischen Chemie, ausser dem Kakodyl kein Körper bekannt, welcher diese Eigenschaft in einem solchen Grade besitzt, als das Stibäthyl. Ein Körper, welcher sich direct mit den negativen Elementarstoffen zum Theil unter Feuererscheinung verbindet, der das chlorwasserstoffsäure Gas ganz wie Kalium zersetzt, welcher durch Kalium aus all seinen Verbindungen und begabt mit allen seinen frühern Eigenschaften wieder ausgeschieden wird, dessen Oxyd sich direct mit der Säure zu Salzen vereinigt, dessen Schwefelverbindung die Metallsalze fällt, wie Schwefelkalium, muss mit demselben Rechte, trotz seiner zusammengesetzten Natur, als ein Radical betrachtet werden, wie das Kalium in den entsprechenden Verbindungen, und selbst die Gegner der Radicaltheorie werden zugestehen müssen, dass durch

die Entdeckung des Stibäthyls, sowie durch die Isolirung des Methyls, Aethyls, Amyls etc. dieselbe an Boden bedeutend gewonnen hat.

Eine andere Frage ist aber: wie sind die einzelnen Atome in einem solchen Radicale wahrscheinlicher Weise mit einander verbunden? Und in Beantwortung dieser Frage können selbst die Vertheidiger der Radicaltheorie getheilte Ansicht sein. In den Verbindungen, welche das Stibäthyl bildet, hat man dasselbe stets als ein Ganzes zu nehmen. Betrachtet man aber seine Zusammensetzung näher, so wird man zunächst dazu geführt, dasselbe mit dem Antimonwasserstoff zu vergleichen, d. h. es als Antimonwasserstoff zu betrachten, in welchem die Wasserstoffatome durch Aethylatome vertreten sind. Mit dem gleichen Rechte kann man das Stibäthyl mit dem Ammoniak vergleichen, ja um so mehr, da in der neuesten Zeit Verbindungen entdeckt wurden, welche Ammoniak darstellen, in welcher 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Methyl, Aethyl, Amyl ersetzt ist. Diese Analogie verschwindet aber durch die Vergleichung der Stibäthylverbindungen mit denen des Ammoniaks, während die merkwürdigen Basen von Wurtz, sowie die entsprechenden Anilinbasen von Hofmann in ihren Verbindungsverhältnissen mit dem Ammoniak übereinkommen. Die Vertretung des Wasserstoffs im Ammoniak durch Anilin spricht sehr zu Gunsten der Ansicht, dass manche organische Basen, namentlich diejenigen, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, wie das Anilin, Tolüidin etc., weder Ammoniak noch Amid enthalten, sondern ganz gleich dem Ammoniak, eigenthümliche Wasserstoffbasen darstellen, welche sich in ihren Verbindungsverhältnissen wie Ammoniak verhalten.*)

*) Chemie der organischen Verbindungen. II. S. 1834.

Ammoniak, Methylamin, Aethylamin, Amylamin, sowie die entsprechenden Anilinbasen, verbinden sich nicht mit Sauerstoff, Schwefel, den Salzbildern, wenn nicht 1 At. Wasserstoff hinzutritt, und diese Verbindungen enthalten auf 1 At. Basis 1 At. der genannten Elemente. Das Stibäthyl hingegen vereinigt sich direct mit demselben und verhält sich in dieser Beziehung, sowie in seiner Einwirkung auf die Wasserstoffsäuren, ganz wie ein stark positives Metall; nur verbindet sich das Stibäthyl stets mit 2 Atomen der nichtmetallischen Elemente, während z. B. in den entsprechenden Kaliumverbindungen, mit denen die des Stibäthyls ganz übereinkommen, nur 1 At. derselben enthalten ist. In dieser Beziehung unterscheidet es sich auch von dem Kakodyl, mit dem es sonst sehr übereinkommt; denn die Hauptverbindungsreihe des Kakodyls, mit der die des Stibäthyls zu vergleichen ist, enthält auf 1 Atom Kakodyl 1 At. Sauerstoff, Schwefel etc. Bekanntlich betrachtet Kolbe das Kakodyl als eine Verbindung von 2 At. Methyl auf 1 At. Arsenik, eine Ansicht, deren Richtigkeit wohl kaum bezweifelt werden kann. Nach Kolbe ist das Kakodyl ein Radical, in welchem 2 Atome Methyl mit 1 Atom Arsenik gepaart sind und er findet hierin eine wesentliche Stütze für seine Theorie über die Zusammensetzung der zur Dyhenylreihe gehörenden organischen Säuren; so ist z. B. nach Kolbe das Acetyl ein Radical, welches aus 1 At. Methyl gepaart mit 2 At. Kohlenstoff besteht. Das Verbindungsvermögen des Kakodyls bedingt nach dieser Ansicht das Arsenik; das Arsenik vereinigt sich mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc., und in sämtliche Verbindungen geht das gepaarte Methyl mit ein. Das Kakodyloxid ist daher = $(C_2H_3)_2,ArO$, die Kakodylsäure entspricht der Formel $(C_2H_3)_2,ArO_3$ und ganz analog ist die Essigsäure

Methyl gepaart mit Kleesäure, daher ihre Formel: $(C_2H_3), C_2O_3$. Nach dieser Theorie, welche auch durch andere Thatsachen unterstützt wird, spielt das gepaarte Methyl in den genannten Verbindungen eine ganz indifferente Rolle. Die Verbindungen des Stibäthyls veranlassen uns, der Theorie von Kolbe folgende gegenüber zu stellen: Das Kakodyl ist ein Radical, bestehend aus: $MeAr$ gepaart mit 1 At. Methyl und demnach seine rationelle Formel $(MeAr), Me$; seine Verbindungsfähigkeit bedingt daher das freie Atom Methyl und nicht das Arsenik. Das Kakodyloxyd entspricht dem Manganoxydul und die Kakodylsäure der Mangansäure. Ebenso besteht das Stibäthyl aus 2 Atomen Aethyl, verbunden mit dem Paarling $AeSt$; folglich seine Formel $= (AeSt), Ae_2$. Die Ursache, warum das Stibäthyl 2 Atome Sauerstoff, Schwefel etc. aufnimmt, liegt in den 2 Atomen freien Aethyls, welche mit $AeSt$ gepaart sind. Treten diese beiden Atome aus, so bleibt der Paarling Aethylstibyl zurück, welcher nun ebenfalls als Radical auftritt. In dem gleichen Verhältniss verschwindet der positive Charakter der Verbindung; das Antimon wird nun das Bestimmende, und deshalb verbindet sich das Aethylstibyl mit 5 At. Sauerstoff, Schwefel etc. Sollte es gelingen, das Stibäthyl noch höher zu oxydiren, so würde ohne Zweifel eine 2basische Säure entstehen. Es erklärt sich nach dieser Theorie das gleiche und abweichende Verhältniss zwischen Kakodyl und Stibäthyl sehr einfach und naturgemäss. Bis jetzt hat Frankland nicht angegeben, ob die von ihm isolirten Radikale: Methyl, Aethyl, Amyl, die gleichen Verbindungen geben, welche als Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen bekannt sind; es geht jedoch aus seinen Angaben hervor, dass ihr Verbindungsvermögen mit dem des Methyls im Kakodyl und des

Aethyls im Stibäthyl nicht vergleichbar ist, indem sie sich indifferent zu verhalten scheinen. Diese Verschiedenheit kann jedoch nicht überraschen. Im isolirten Zustande verhalten sich die genannten Radicale wie viele Elementarstoffe, welche sich nur mit andern Körpern vereinigen, wenn sie im Momente ihres Freiwerdens aus bestehenden Verbindungen, in welchem Zustande sie noch nicht ihre physikalischen Eigenschaften angenommen haben, mit denselben in Berührung kommen. Im Kakodyl und im Stibäthyl befinden sich Methyl und Aethyl in demselben Zustande, wie die Elemente im Momente ihrer Ausscheidung, und daher das grosse Verbindungsvermögen.

Es entsteht nun die Frage: lässt sich die Ansicht, welche wir über die Zusammensetzung des Kakodyls und Stibäthyls ausgesprochen haben, auch auf die Radicale übertragen, welche der Ameisensäure, Essigsäure, überhaupt den Dyhenylsäuren zu Grunde liegen, d. h. lässt sich z. B. das Acetyl als ein Radical betrachten, welches aus 2 At. Kohlenstoff gepaart mit 1 At. Methyl = C_2, C_2H_3 besteht, oder soll man in demselben mit Kolbe das Methyl als Paarling annehmen?*)

*) Die Existenz von Verbindungen, in welchen Methyl, Aethyl und Amyl als Paarlinge auftreten, ist kaum in Zweifel zu ziehen. Hieher gehören: die Methylunterschwefelsäure, Aethylunterschwefelsäure (Sulfäthylschwefelsäure) etc. Für diese Verbindungen hat Kolbe die Formeln: $(C_2H_3), S_2O_5$, $(C_4H_5), S_2O_5$ gegeben; ebensogut passen jedoch auch die Formeln: $(C_2H_3, SO_2)SO_3$ und $(C_4H_5, SO_2)SO_3$ entsprechend der Benzidschwefelsäure: $(C_{12}H_5, SO_2)SO_3$ und Naphthalinschwefelsäure: $(C_{20}H_7, SO_2), SO_3$, und um so mehr, da die Paarlinge: $C_{12}H_5, SO_2$ und $C_{20}H_7, SO_2$ für sich bekannt sind. Ich benütze diese Veranlassung, um die Resultate einiger Analysen mitzutheilen, welche eine neue Untersuchung des sulfäthylschwefelsauren Baryt geliefert hat. Es wur-

Wir glauben, dass weder für die eine, noch für die andere Ansicht hinreichende Gründe vorliegen, und halten es noch immer für am wahrscheinlichsten, dass das Acetyl = C_4H_3 ist, ebenso wie das Aethyl = C_4H_5 , und dass erst durch elektrolytische oder andere Einwirkung eine Spaltung in C_2 und C_2H_3 erfolge. Nach Kolbe ist die Essigsäure Methylkleeäure; destillirt man essigsäures Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man die gleiche Verbindung wie durch Einwirkung von Cyan auf Methyl. Ist dieser Körper Cyanmethyl, wie man allgemein angenommen hat, so erklärt sich die Bildung desselben aus essigsäurem Ammoniak sehr einfach: Kleeäure und Ammoniak bilden Wasser und Cyan, welches letztere sich mit dem gepaarten Methyl vereinigt, und gerade auf der Bildung von Cyanmethyl aus essigsäurem Ammoniak stützt wesentlich Kolbe seine Theorie. Aber dieser Körper lässt sich auch als eine Verbindung von Stickstoff mit Acetyl betrachten, und es lassen sich für

den hiezu ausgezeichnet schöne Krystalle dieses Salzes angewandt.
0,623 Gramm krystallisiertes, lufttrockenes Salz gaben:

0,388 Gramm schwefelsauren Baryt = 40,90 % Baryt;

0,899 Gramm desselben Salzes gaben:

0,558 Gramm schwefelsauren Baryt = 40,79 % Baryt;

0,7035 Gramm bei 100° getrocknetes Salz gaben:

0,464 Gramm schwefelsauren Baryt = 43,38 % Baryt;

1,006 Gramm desselben Salzes, bei 160° ausgetrocknet, gaben:

0,664 Gramm schwefelsauren Baryt = 43,34 % Baryt.

Die Formel $BaO, C_4H_5S_2O_5 + HO$ verlangt 41,06 % Baryt,

- - $BaO, C_4H_5S_2O_5$ verlangt 43,20 % Baryt,

- - $BaO, C_4H_5S_2O_6$ verlangt 41,36 % Baryt.

Die Sulfäthylschwefelsäure besteht daher aus C_4H_5, S_2O_5 . Der Name »Sulfäthylschwefelsäure« kann aber doch beibehalten werden.

Löwig.

diese Ansicht mindestens ebenso viel Gründe geltend machen, als für die Formel MeCy. Zunächst die vollständige Indifferenz auf den lebenden Organismus; ein Körper, welcher gewissermassen Blausäure darstellt; nämlich Blausäure, in welcher H durch Methyl vertreten, würde sicher giftige Eigenschaften zeigen. Dann spricht für die Bildung von Stickstoffacetyl das grosse Umsetzungsbestreben des Cyans; ferner die Bildung von Ameisensaurem Ammoniak aus wässriger Blausäure, wenigstens kann dieselbe ebenso zu Gunsten der einen Ansicht geltend gemacht werden, wie die Bildung von Blausäure aus Ameisensaurem Ammoniak für die andere. Auch sprechen die wenigen Versuche, welche oben mit dem Cyanstibäthyl angegeben sind, sehr zu Gunsten einer Umsetzung. Vielleicht sind auch folgende Versuche, die wir schon vor längerer Zeit angestellt, geeignet, etwas zur Entscheidung dieser Frage beizutragen.

Erhitzt man bei gelinder Wärme ein inniges Gemenge von 2 Theilen vollkommen entwässerten Bleizucker mit 1 Theil ebenfalls ausgetrocknetem sogenanntem Pariserblau in einer Retorte, so beginnt bald eine lebhafte Gasentwicklung; es entweicht ein Gemenge von circa 2 Vol. Kohlensäuregas auf 1 Vol. Kohlenoxydgas, während sich gleichzeitig in der Vorlage eine farblose, ätherische Flüssigkeit ansammelt. Wird das flüssige Destillat, welches bei mässiger Wärme übergeht, entfernt, und dann nach und nach die Hitze bis zum Glühen der Retorte gesteigert, so geht ein gelbgefärbtes öliges Produkt über; zugleich entweicht, besonders gegen das Ende der Operation, eine grosse Menge kohlensaures Ammoniak. Als Rückstand bleibt ein pulverförmiges Gemenge, welches äusserst pyrophorisch ist und mehrere Tage lang Ammoniak in grosser Menge entwickelt, wenn feuchte Luft

sparsam mit demselben in Berührung kommt. Das erwähnte flüssige Destillat, welches im Anfang überdestillirt, ist farblos und besitzt einen nicht unangenehmen, schwach ammoniakalischen Geruch, schmeckt süsslich und mischt sich mit Wasser, Aether und Weingeist in allen Verhältnissen. Aus der wässrigen Lösung wird die Verbindung durch Chlorcalcium oder Kalilauge wieder vollständig ausgeschieden. Das Destillat wurde, zur Entfernung des Ammoniaks, mit etwas Phosphorsäure geschüttelt, hierauf über Quecksilberoxyd rectificirt und zuletzt durch Chlorcalcium entwässert. So gereinigt ist das Produkt vollkommen farblos, sehr dünnflüssig, von angenehmem ätherischem Geruch und brennend süsslichem Geschmack. Es brennt mit hellleuchtender Flamme und besitzt ein spec. Gewicht von 0,790 bei 15°. Wird es im Wasserbad erhitzt, so fängt es bei 69° zu kochen an; der Siedepunkt steigt jedoch rasch auf 71°, bleibt dann einige Zeit stationär, erhöht sich aber bald bis auf 80°, bei welcher Temperatur der grösste Theil übergeht; die letzten Portionen destilliren jedoch erst bei 83°.

Die Analysen des bei 71° übergegangenen Destillats gaben folgende Resultate:

1. 0,298 Gramm Substanz gaben;

0,660 Gr. Kohlensäure = 60,44 % Kohlenstoff,

0,256 » Wasser = 9,56 % Wasserstoff.

2. 0,486 Gramm Substanz gaben:

1,072 Gr. Kohlensäure = 60,17 % Kohlenstoff,

0,428 » Wasser = 9,79 % Wasserstoff,

3. 0,267 Gramm Substanz mit Kalikalk verbrannt gaben:

0,0393 Gr. Stickstoff = 14,72 % Stickstoff.

4. 0,350 Gramm Substanz gaben:
 0,0459 Gr. Stickstoff = 13,11 % Stickstoff.

Diese Resultate lassen sich auf die Formel $\text{NC}_{10}\text{H}_9\text{O}_2$ zurückführen:

| | | gefunden | | | |
|--------|-------------|--------------------------|-------|-------|-------|
| 10 At. | Kohlenstoff | 60 | 60,60 | 60,40 | 60,17 |
| 9 » | Wasserstoff | 9 | 9,10 | 9,56 | 9,79 |
| 1 » | Stickstoff | 14 | 14,14 | 14,72 | 13,11 |
| 2 » | Sauerstoff | 16 | 16,16 | 15,32 | 16,73 |
| | | 99 100,00 100,00 100,00. | | | |

Das bei 80° erhaltene Destillat gab folgende Resultate:

1. 0,468 Gramm Substanz gaben:
 1,034 Gr. Kohlensäure = 59,83 % Kohlenstoff,
 0,352 » Wasser = 8,37 % Wasserstoff.

2. 0,570 Gramm Substanz gaben:
 0,250 Gr. Kohlensäure = 59,83 % Kohlenstoff,
 0,448 » Wasser = 8,74 % Wasserstoff.

3. 0,582 Gramm Substanz gaben:
 0,120 Gr. Stickstoff = 20,58 % Stickstoff.

Diese Resultate passen auf folgende Formel:

| | | | | | |
|-------|-------------|-------------------|-------|-------|-------|
| 7 At. | Kohlenstoff | 42 | 60,00 | 59,83 | 60,26 |
| 6 » | Wasserstoff | 6 | 8,57 | 8,74 | 8,37 |
| 1 » | Stickstoff | 14 | 20,00 | 20,58 | |
| 1 » | Sauerstoff | 8 | 11,43 | 10,58 | |
| | | 70 100,00 100,00. | | | |

Eine Analyse des bei 77° übergegangenem Destillates gab:

C 60,23 %, H 8,92 %, N 18,42 %.

Von der bei 83° übergegangenen Flüssigkeit erhielten wir zu wenig zur Analyse; es lässt sich jedoch annehmen, dass der Gehalt an Stickstoff in demselben noch grösser war.

Die verschiedenen Destillate kommen in ihren chemischen und physikalischen Verhältnissen ganz mit einander überein. Schüttelt man dieselben mit Kalilauge, so bemerkt man in der Kälte keine Einwirkung; beim Erhitzen aber entweicht Ammoniak in reichlicher Menge. Destillirt man den Rückstand, wenn keine Ammoniakentwicklung mehr stattfindet, mit überschüssiger Phosphorsäure, so geht Essigsäure über, wie wir uns durch die Analyse des Silbersalzes überzeugten. Löst man etwas Kalium in wasserfreiem Weingeist, so erhält man eine Lösung von wasserfreiem Kali in wasserfreiem Weingeist. Dieselbe wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme auf die Substanzen ein, setzt man aber nur wenige Tropfen Wasser hinzu, so entwickelt sich augenblicklich Ammoniak. Kalium reagirt mit Heftigkeit auf die Substanzen unter reichlicher Bildung von Cyankalium. Säuren veranlassen in der Kälte keine merkliche Zersetzung, kocht man aber die Produkte mit verdünnter Schwefelsäure, so destillirt Essigsäure über, und der Rückstand enthält schwefelsaures Ammoniak.

Die gleichen Reactionen werden auch bei der Zersetzung des Stickstoffacetyls oder des sogenannten Cyanmethyls beobachtet. Nun ist: $\text{CN}_{10}\text{H}_9\text{O}_2 - \text{NC}_4\text{H}_3 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ und $\text{NC}_7\text{H}_6\text{O} - \text{NC}_4\text{H}_3 = \text{C}_3\text{H}_3\text{O}$. Die bei 71° übergegangene Substanz enthält demnach 2 Atome, und die bei 80° übergegangene 1 At. Aceton auf 1 At. Stickstoffacetyl oder Cyanmethyl. Obgleich man vermuthen sollte, dass ein Gemenge beider Körper schon unter 70° zu sieden beginnen würde, ein solches auch

schwerlich bei der Analyse ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältniss ergeben hätte, so glauben wir doch an keine chemische Verbindung, weil das spezifische Gewicht des Dampfes der bei 80° siedenden Flüssigkeit gegen eine solche spricht.

Wir erhielten folgende Resultate:

| | |
|---|--------------|
| Gewichtüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten | 0,092 Gramm. |
| Inhalt des Ballons | 256 C. C. M. |
| Lufrückstand | 0 |
| Temperatur der Luft | 23° |
| Temperatur des Dampfes | 100° |
| Barometerstand | 735 M.M. |
| Spec. Gewicht des Dampfes | 1,60. |

| | |
|---------------------|----------|
| | Sp. Gew. |
| 7 Maass Kohlengas | 5,8520 |
| 12 „ Wasserstoffgas | 0,8316 |
| 2 „ Stickstoffgas | 1,9412 |
| 1 „ Sauerstoffgas | 1,1093 |

6 Maass Gas 9,7341 folgl. 1 M. 1,622.

oder:

| | | | | |
|---------------------------------------|---------|-----|---------------------------------------|---------|
| Ms. | Sp. Gw. | | Ms. | Sp. Gw. |
| C ₄ H ₃ = 2 = | 3,7598 | und | C ₃ H ₃ = 2 = | 2,9238 |
| N = 2 = | 1,9412 | | O = 1 = | 1,1093 |
| <hr/> | | | <hr/> | |
| C ₄ H ₃ N = 4 = | 5,7010 | | C ₃ H ₃ O = 2 = | 4,0331. |

Eine chemische Verbindung würde, allen Thatsachen gemäss, nur 4 Maass Dampf gegeben haben. Uebrigens mag sich die Sache verhalten wie sie wolle, für die vorliegende Frage ist es ganz gleichgültig, ob man eine chemische Verbindung oder ein blosses Gemenge annimmt.