artiger Körper in dem durch stärkere Agentien noch nicht veränderten Harze ist.

Was die purgirende Wirkung des Harzes betrifft, zu deren rationeller Begründung obige Versuche unternommen wurden und weiter fortgesetzt werden sollen, so mag vielleicht die Herstellung eines dem Taurin analogen Körpers aus den Aldehyden des Harzes und dessen weitere Beziehungen zu einer der Gallensäuren weitere Aufschlüsse versprechen.

Untersuchungen über organische Metallverbindungen ; von G. B. Buckton *).

In Beziehung auf das Quecksilberäthyl C_4H_5Hg wurde schon in der früheren Mittheilung über das Quecksilbermethyl C_2H_3Hg **) bemerkt, dafs seine Darstellung grofse Schwierigkeiten bietet. Secundäre Zersetzungen und die hohe Temperatur, welche zur Einleitung der Einwirkung nöthig ist, zeigten sich schon bei der verhältnifsmäfsig leichteren Darstellung des Quecksilbermethyls C_2H_3Hg durch Destillation von Cyankalium und Jod-Quecksilbermethyl $C_2H_3Hg_2J$ störend und liefsen die Ausbeute an jener Verbindung beträchtlich geringer ausfallen, als sie der Rechnung nach hätte sein sollen. Ein noch gröfserer Verlust fand bei der Destillation von Cyankalium mit Jod-Quecksilberäthyl $C_4H_5Hg_2J$ statt, so dafs nur so viel Quecksilberäthyl C_4H_5Hg erhalten wurde, um einige der hauptsächlichsten Eigenschaften des-

*) Chem. Gaz. 1858, 415.

**) Diese Annalen CVIII, 103.

selben oberflächlich untersuchen zu lassen. Eine andere Darstellungsweise dieser Verbindung war somit wünschenswerth.

Die mächtigen und in so bestimmten Richtungen sich äussernden Verwandtschaften des Zinkäthyls haben bereits für die Lösung mehrerer chemischer Probleme das Mittel dargeboten, und schienen auch in diesem Fall günstigen Erfolg zu versprechen. Die Art, wie Zinkäthyl auf Wasser und Chlorwasserstoff einwirkt, liefs mit Grund erwarten, dafs es auch mit verschiedenen anderen Oxyden, Chloriden und Jodiden merkwürdige Zersetzungen zeigen werde. Unter Benutzung des Zinkäthyls gelang es in der That, mehrere metallhaltige organische Radicale zu isoliren; und man darf hoffen, dafs hiermit ein Ausgangspunkt dafür gewonnen ist, in bestimmter Weise die Formeln für mehrere dieser Verbindungen festzustellen, deren Zusammensetzung bisher, bei der Complicirtheit der ihnen beigelegten Formeln, als zweifelhaft erscheinen konnte.

Einwirkung des Zinkäthyls auf Quecksilberchlorid. — Quecksilberchlorid wirkt mit grofser Heftigkeit auf Zinkäthyl ein, so dafs man zur Mäfsigung der Einwirkung den Apparat mittelst Wasser abkühlen mufs und das wohlgetrocknete Quecksilberchlorid nur allmählig zusetzen darf. Ein Ueberschufs des letzteren Salzes mufs vermieden werden, da sonst Chlor-Quecksilberäthyl $C_4H_5Hg_2Cl$ gebildet würde. Sind jene beiden Substanzen in richtigem Verhältnifs zusammengebracht, so erwärmt man den Apparat, und *Quecksilberäthyl* C_4H_5Hg geht dann bei der Destillation als eine schwere, farblose, fast gar nicht riechende Flüssigkeit über; das ihm noch beigemischte, überschüssig gewesene Zinkäthyl wird dann durch Zusatz von Wasser zersetzt, und eine genau zur Auflösung des hierbei ausgeschiedenen Zinkoxyds hinreichende Menge verdünnter Salzsäure zugefügt.

Die hierbei in Betracht kommenden chemischen Vorgänge sind :

und, wenn das Quecksilberchlorid in Ueberschufs vorhanden wäre :

Das reine Quecksilberäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Hg}$ siedet zwischen 158 und 160° C. Es entzündet sich leicht und brennt mit einer leuchtenden, etwas rauchenden Flamme unter Ausstofsen von Quecksilberdampf. Es ist fast ganz unlöslich in Wasser. In Alkohol löst es sich nur wenig, aber es ist leicht mischbar mit Aether. Sein Verhalten gegen Säuren ist dem früher angegebenen des Quecksilbermethyls $\text{C}_2\text{H}_3\text{Hg}$ ganz analog. Verdünnte Säuren wirken nur wenig auf es ein, aber bei Einwirkung heißer concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelt sich Aethylwasserstoff, und ein Salz von Quecksilberäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Hg}_2$ bleibt in Lösung.

Das spec. Gewicht von Quecksilberäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Hg}$, welches den Siedepunkt 158 bis 160° zeigte, wurde = 2,444 gefunden, und die Analyse desselben Präparats ergab Zahlen, welche mit den von der angegebenen Formel geforderten sehr genau übereinstimmten. Die Richtigkeit dieser Formel wurde noch durch die Ermittlung der Dampfdichte bestätigt. Ein erster Versuch, diese zu bestimmen, mißlang, weil der Dampf bei dem Erhitzen um einige Grade über 205° sich unter schwacher Explosion zersetzte; es überzog sich hierbei der Ballon an seiner inneren Wandung mit einem aus metallischem Quecksilber bestehenden grauen Häutchen und außerdem enthielt er ein brennbares Gas, so daß es scheint, als ob das Quecksilberäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Hg}$ bei der angegebenen Temperatur zu Quecksilber und Aethyl gespalten würde. Ein anderer Versuch fiel glücklicher aus und ergab die Dampfdichte = 9,97. Diese Zahl ergiebt bei Division in das

Aequivalentgewicht von C_4H_5Hg den Quotienten $\frac{129}{9,97}$
 $= 12,94$; wenn dem Dampf des Quecksilberäthyls C_4H_5Hg
 eine Condensation auf 2 Volume zukäme, sollte dieser Quo-
 tient genauer $= 14,86$ sein, und die theoretische Dampfdichte
 von C_4H_5Hg würde sich $= \frac{129}{14,86} = 8,68$ berechnen *).

Zur Vervollständigung des hier Mitgetheilten will ich
 noch Einiges über das Verhalten des Zinkäthyls gegen Queck-
 silberchlorür anführen.

Es wurde bereits hervorgehoben, daß alle Versuche,
 aus Jod-Quecksilbermethyl $C_2H_3Hg_2J$ das Radical $C_2H_3Hg_2$ zu
 isoliren, bisher erfolglos geblieben sind. Es war nicht zu
 erwarten, daß die Aethylverbindung $C_4H_5Hg_2$ sich durch Ein-
 wirkung von Zinkäthyl auf Quecksilberchlorür darstellen
 lasse. In der That findet bei dieser Einwirkung, welche
 kräftig vor sich geht, Bildung von C_4H_5Hg und Freiwerden
 von Quecksilber statt.

Das Verhalten von Quecksilberchlorür und Quecksilber-
 chlorid gegen Zinkäthyl ist also ein verschiedenes, wie dieß
 die Gleichungen

ausdrücken.

Nachdem es gelungen war, in dem Zinkäthyl durch Be-
 handlung desselben mit einem Chlormetall das Zink durch
 ein anderes Metall zu ersetzen, bot sich zunächst die Auf-

*) In der früheren Mittheilung über Quecksilbermethyl C_2H_3Hg wurde
 irriger Weise die beobachtete Dampfdichte zu 14,86 angegeben;
 sie wurde $= 8,29$ gefunden und die theoretische Dampfdichte von
 C_2H_3Hg berechnet sich für eine Condensation auf 2 Volume zu
 $\frac{115}{14,46} = 7,95$.

gabe, das Verhalten des Zinkäthyls gegen andere Salze, namentlich auch die Salze metallhaltiger organischer Radicale zu untersuchen.

Einwirkung des Zinkäthyls auf Jod - Quecksilberäthyl $C_4H_5Hg_2J$. — Kohlensäuregas oder gewöhnliches Steinkohlengas wurde in eine Retorte eingeleitet bis die atmosphärische Luft aus derselben verdrängt war; dann wurden etwa 2 Unzen Zinkäthyl, das fast frei von Aether und ganz frei von Jodäthyl war, hineingebracht, Jod-Quecksilberäthyl $C_4H_5Hg_2J$ allmählig durch den Tubulus der Retorte hinzugesetzt und mit dem Zinkäthyl durch Schütteln gemischt. Das Zinkäthyl löst das Jod-Quecksilberäthyl zuerst auf, dann aber scheidet sich Jodzink aus. Die Retorte wurde nun erhitzt und die Temperatur allmählig bis zum Auftreten gasförmiger Destillationsproducte gesteigert. Das Destillat wurde gewaschen und mit eingesenktem Thermometer rectificirt. So wird Quecksilberäthyl C_4H_5Hg in leichter Weise, als nach jedem anderen Verfahren, erhalten, da sich das Jod-Quecksilberäthyl $C_4H_5Hg_2J$ leicht aus Jodäthyl und Quecksilber im zerstreuten Tageslichte darstellen läßt und seine Einwirkung auf Zinkäthyl ganz glatt vor sich geht. — In entsprechender Weise läßt sich das Quecksilbermethyl C_2H_5Hg darstellen.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorblei. — Die nahen Beziehungen, welche zwischen Blei, Quecksilber und Silber bezüglich ihrer Aequivalentgewichte, ihrer Salze und anderer Eigenschaften stattfinden, ließen hoffen, daß sich auch blei- und silberhaltige organische Radicale darstellen lassen.

Die Existenz einer solchen Bleiverbindung liefs sich mit Sicherheit annehmen, da mehrere Salze einer solchen, von complicirter Zusammensetzung, durch Löwig beschrieben sind. Dieser ging bei seinen Versuchen von der Behandlung einer Legirung von Blei und Natrium mit Jodäthyl aus. Das

hauptsächliche Product dieser Einwirkung, und wie es scheint das einzige analysirte, wäre das einem Sesquichlorid vergleichbare Radical $\text{Pb}_2(\text{C}_4\text{H}_5)_3$. Ich versuchte die Jodverbindung dieses Radicals darzustellen, indem ich zugeschmolzene Röhren, welche gekörntes Blei und Jodäthyl enthielten, den Sonnenstrahlen aussetzte; doch ohne Erfolg. Eben so wenig wurde ein günstiges Resultat erhalten, als ich Bromäthyl an der Stelle des Jodäthyls anwendete, und selbst dann nicht, als die Glasröhren mittelst hoch gespannten Dampfes stark erhitzt wurden.

Ich habe Löwig's Verfahren nicht in Anwendung gebracht, da ich vermuthete, es möchten sich dabei verschiedenen constituirte Radicale bilden, welche sich, aufser bei Arbeiten in großem Maßstab, nicht wohl trennen lassen möchten.

Um ein bleihaltiges organisches Radical darzustellen, brachte ich trockenes Chlorblei zu Zinkäthyl. Das Chlorblei schwärzte sich sofort, in Folge der Ausscheidung von metallischem Blei; zugleich fand mäfsige Wärmeentwicklung statt. Das Chlorblei wurde im Ueberschufs zugesetzt, und die Masse mittelst eines Glasstabs gut gemischt. Dann wurde sie während einiger Minuten mäfsig erwärmt, und die überstehende klare Flüssigkeit mittelst einer Pipette abgenommen. Diese Flüssigkeit scheint eine Verbindung von Zinkäthyl und bleihaltigen Radicalen zu sein. Sie raucht schwach an der Luft, und durch Digeriren mit Chlorblei scheint sie nicht von Zinkäthyl befreit und zu einer reinen Bleiverbindung umgewandelt werden zu können. Ein großer Theil des darin noch enthaltenen Zinkäthyls läßt sich indessen durch Destillation aus ihr entfernen; doch ist es nicht rathsam, die Temperatur hierbei über 140 bis 150° C. steigen zu lassen. Das in der Retorte Rückständige wurde nun mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, wo ein bleihaltiges Radical

sich in Form untersinkender farbloser Tropfen ausschied. Wird dieses vorsichtig destillirt, so steigt das Thermometer bald auf 200°; aber bei höherer Temperatur zersetzt sich der Dampf leicht, unter Ausscheidung von metallischem Blei. Bei dieser Neigung der Substanz, sich zu zersetzen, läßt sie sich nur schwierig frei von den beigemischten niedriger siedenden Körpern erhalten.

Der gröfsere Theil der Flüssigkeit ging zwischen 198 und 202° über; er ergab das spec. Gewicht 1,55 und eine der Formel $\text{PbC}_8\text{H}_{10} = \text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ entsprechende Zusammensetzung (der Kohlenstoffgehalt wurde etwas höher gefunden, als diese Formel verlangt). Diese Substanz ist eine farblose, schwach oder gar nicht riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether; sie entzündet sich leicht und brennt mit schöner orangefarbener blaugesäumter Flamme, unter Bildung eines aus Bleioxyd bestehenden Rauches. Sie scheint unfähig zu sein, ohne theilweise Zersetzung Salze zu bilden. Schwache Säuren wirken auf sie nicht bemerkbar ein; läßt man aber concentrirte Säuren unter mäßigem Erwärmen darauf einwirken, so wird ein Gas entwickelt und krystallisirbare Salze entstehen. Die in dieser Weise sich bildende Chlorverbindung ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und in Aether; sie krystallisirt aus der letzteren Lösung in seideartigen, sehr flüchtigen, zum Niesen und Thränen reizenden Nadeln; sie wird durch längeres Digeriren mit concentrirter Salzsäure zu Chlorblei und flüchtigen Producten zersetzt. Eine schwefelsaure Verbindung entsteht als krystallinische Masse bei dem Erwärmen von $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure; zweckmäfsig schüttelt man beide Substanzen in einem verschlossenen Glasgefäfs, dessen Stöpsel man von Zeit zu Zeit lüftet, um das freiwerdende Gas austreten zu lassen. Beide hier erwähnte Verbindungen sind noch nicht genauer unter-

sucht, aber es werden bald nähere Angaben über ihre Zusammensetzung mitgetheilt werden.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorsilber. — Diese Einwirkung erfolgt mit einiger Heftigkeit, und eine schwarze Substanz sinkt in der Flüssigkeit nieder, welche als ein Gemenge von Chlorsilber und metallischem Silber erkannt wurde. Das Zinkäthyl scheint theilweise unzersetzt zu bleiben, selbst wenn ein Ueberschuß von Chlorsilber zugesetzt und starke Hitze angewendet wird. Bei Zusatz von Wasser tritt Aufbrausen ein, und nur Chlorzink findet sich dann in Lösung.

Bei einem anderen Versuch wurde Aether an der Stelle des Wassers angewendet, da sich eine feste, in Aether lösliche Verbindung möglicherweise hätte bilden können. Die Einwirkung, welche statt hatte, scheint indessen lediglich die durch die Gleichung

ausgedrückte zu sein.

Ein ähnliches negatives Resultat wurde erhalten, als ich Zinkäthyl auf Platinchlorür einwirken liefs; es findet hierbei heftige Einwirkung statt, und das Platin wird in der Form von Platinschwarz niedergeschlagen. Aehnliches findet bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Kupferchlorür statt; eine Verbindung von Kupfer mit Aethyl liefs sich nicht erhalten.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Jod-Stannäthyl. — Jod-Stannäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{SnJ}$ wurde leicht erhalten durch Erhitzen von Jodäthyl mit überschüssiger Zinnfolie in zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 160°. Die reinen farblosen Krystalle, welche sich bei einiger Gewandtheit erhalten lassen, wurden geschmolzen in eine Zinkäthyl enthaltende Retorte gebracht; diese muß mittelst Wasser kalt gehalten werden. Die hierbei resultirende Masse wurde losgebrochen und die Retorte dann bis zu 210° erhitzt; das Destillat, welches etwas unzersetzt gebliebenes Zinkäthyl enthielt, wurde mit Wasser geschüttelt

und in der oben angegebenen Weise mit verdünnter Säure behandelt.

Die so erhaltene Flüssigkeit wurde nochmals fractionirter Destillation unterworfen. Bei weitem der größte Theil ging zwischen 170 und 180° als eine farblose, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Flüssigkeit über. Der Theil des Destillats, welcher zwischen 176 und 180° siedete, wurde analysirt und ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd Zahlen, die der Formel $\text{SnC}_8\text{H}_{10} = \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ entsprachen. Diese Substanz zeigte das spec. Gewicht 1,192; in den hervorstechenderen äußeren Eigenschaften gleicht sie der oben besprochenen Bleiverbindung $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$, zeigt übrigens mehr Beständigkeit. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit gefärbter Flamme und unter Funkensprühen, wie Zinn in der Flamme eines Knallgas-Gebläses. Sie verhält sich in mehrfacher Beziehung anders als das von Frankland durch Einwirkung von Zink auf ein Stannäthyl-Salz dargestellte Stannäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Sn}$; letzteres wird beschrieben als eine dicke ölige, heftig riechende Substanz von 1,55 spec. Gewicht, und es hat auch einen niedrigeren Siedepunkt, etwa 150°. Das von mir erhaltene Radical $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ ist vollkommen farblos, ohne Geruch, und wird durch Salzsäure nur schwierig angegriffen; bei dem Erhitzen findet langsame Gasentwicklung statt und eine Chlorverbindung wird gebildet, welche reicher an Zinn zu sein scheint wie das ursprüngliche Radical. Diese Chlorverbindung krystallisirt nur schwierig und hat bei gewöhnlicher Temperatur Oelconsistenz; sie riecht heftig stechend und giebt bei dem Erwärmen einen Dampf, der die Haut des Gesichts schmerzhaft angreift und zu heftigem Niesen reizt. Eine entsprechende Bromverbindung entsteht bei Zusatz von Brom zu dem Radical $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$; sie ist eine ölige, sehr stark riechende Substanz, welche bei Zusatz von Ammoniak ein Oxyd ausscheidet, das mit Säuren krystalli-

sirbare, in Wasser leicht lösliche Salze bildet. Von einer genaueren Untersuchung dieser Verbindungen und ihres Verhaltens zu Zinkäthyl sind interessante Ergebnisse zu erwarten, und es ist möglich, daß sich die zahlreichen complicirt zusammengesetzten Zinnäthyle, welche Löwig u. a. beschrieben, auf wenige einfachere Radicale zurückführen lassen. Ich bin jetzt mit dieser Untersuchung beschäftigt und werde die Resultate später mittheilen.

Bemerken will ich noch, daß die Untersuchung, wie Zinkäthyl auf andere Gruppen von Metallverbindungen, namentlich die des Arsens, Wismuths und Antimons, einwirkt, eine reiche Ernte mit großer Wahrscheinlichkeit verspricht.

Ueber die Einwirkung des Kalihydrats auf glycerin-saures Kali;

von *Heinrich Debus*.

In einer andern Abhandlung^{*)} habe ich nachgewiesen, daß einige Salze der Glyoxylsäure durch Kali oder Kalihydrat in Verbindungen der Glycol- und Oxalsäure und Wasser zerlegt werden^{**) :}

Das Kalisalz der mit der Glyoxylsäure homologen Glycerinsäure könnte unter ähnlichen Bedingungen nach der Gleichung :

^{*)} Diese Annalen C, 8 u. 18.

^{**) C = 12, H = 1, O = 16.}