XXXVI.

Ueber eine Reihe organischer Alkalien, welche dem Ammoniak homolog sind.

Von

A. Wurtz.

(C. R. XXVIII, 223.)

Die Geschichte der Ammoniakverbindungen bildet in gewisser Art einen Uebergang von der mineralischen Chemie zu der organischen. Sicherlich würde man das Ammoniak als die stärkste, als die einfachste der organischen Basen betrachten, es würde für alle Chemiker der Typus dieser zahlreichen Klasse von Körpern sein, wenn es nicht durch eine ohne Zweifel höchst wichtige Eigenschaft davon abwicke, der man vielleicht einen zu ausgedehnten Werth beigelegt hat: es enthält keinen Kohlenstoff.

Es scheint jedoch, dass diese Verschiedenartigkeit in der Zusammensetzung nicht genügt, um das Ammoniak von den organischen Basen zu trennen. Es ist mir wirklich geglückt, ein wirkliches organisches Alkaloid hervorzubringen, indem ich die Elemente des Kohlenwasserstoffs C_2H_2 oder C_4H_4 mit ihm vereinigte, ohne ihm dadurch die Eigenschaften der Base zu rauben, ja ohne seine anderen Eigenschaften, z. B. seinen Geruch, aufzuheben.

Indem man zu den Elementen des Ammoniaks, NH_3 , die eines Aequivalentes Methylen C_2H_2 hinzufügt, so erhält man eine Verbindung C_2H_5N , welche man Methylammoniak nennen kann.

Wenn man mit dem Ammoniak die Elemente des Aetherens (ölbildenden Gases) C_4H_4 vereinigt, erhält man C_4H_7N , das Aethylammoniak.

Man kann diese Verbindungen betrachten als Methyläther C_2H_5O oder Weinäther C_4H_5O , in welchem das eine Aequivalent Sauerstoff ersetzt ist, durch ein Aequivalent Amid NH_2 , oder wie Ammoniak, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Methyl, C_2H_3 , oder Aethyl, C_4H_5 , ersetzt ist. Dieses Verhältniss wird durch folgende Formeln deutlich gemacht:

H_3N Ammoniak NH_2 , H Hydramid.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ Methylammoniak NH_2 , C_2H_3 Methylamid.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ Aethylammoniak NH_2 , C_4H_5 Aethylamid.

Ich werde diese beiden Basen mit Methylamid und Aethylamid bezeichnen.

Es entstehen das Methylamid und das Aethylamid unter drei verschiedenen Umständen: durch Einwirkung des Kalis auf die Cyanäther, auf den Cyanuräther, und auf die Harnstoffarten.

Folgende Formeln stellen diese Bildungen dar:

Die Cyanursäure und ihre Verbindungen sind isomerisch mit der Cyansäure und deren Verbindungen; man hat die obigen Formeln nur mit 3 zu multipliciren, um auf dieselbe Weise die Bildung des Methylamids und Aethylamids zu erklären.

Die Harnstoffarten geben auf folgende Weise Anlass zu der Bildung der Basen:

Chlorwasserstoffsäures Methylamid. Ich erhielt dieses Salz, indem ich cyanursäures Methyloxyd mit einem Ueberschuss an Kali in einem Apparate kochte, der die sich entwickelnden Dämpfe des Methylamides durch ein Kühlrohr verdichten liess, so dass sie sich in einem Recipienten ansammelten, der etwas reines Wasser enthielt. Die äusserst kaustische Flüssigkeit riecht stark nach Ammoniak, enthält jedoch nicht die geringste Menge desselben, denn wenn man das Alkali mit Chlorwasserstoffsäure sättigt, und die Flüssigkeit bis zum Trocknen verdampft, so löst

sich der aus chlorwasserstoffsäurem Methylamid bestehende Rückstand leicht und vollständig in heissem absolutem Alkohol auf. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in schönen Blättern, die in der Flüssigkeit schwimmend irisiren, und beim Trocknen einen Perlmutterglanz annehmen.

0,403 Grm. gaben 0,258 Kohlensäure und 0,319 Wasser.

0,3105 Grm. gaben 0,658 Chlorsilber.

Daraus folgt C_2H_5N , ClH .

			Gefunden.
C_2	12	17,7	17,4
H_5	6	8,8	8,7
Cl	35,5	52,5	52,2
N	14	21,0	—
	<u>81,5</u>	<u>100,0</u>	

Das Platindoppelsalz. Es bildet schöne Schuppen von goldgelber Farbe, ist löslich in kochendem Wasser, und besteht aus ClH , C_2H_5N , $PtCl_2$.

0,3585 Grm. gaben 0,1485 Platin.

0,411 Grm. gaben 0,739 Chlorsilber.

0,693 Grm. gaben 0,1345 Kohlensäure und 0,180 Wasser.

			Gefunden.
C_2	12	5,0	5,3
H_5	6	2,5	2,8
Cl_3	106,5	44,9	44,4
Pt	98,6	41,5	41,4
N	<u>14,0</u>	—	—
	237,1		

Das salpetersaure Methylamid bildet schöne durchsichtige Prismen, welche in Alkohol löslich sind.

Chlorwasserstoffsaures Aethylamid. Diese Verbindung habe ich mit Cyanäther und Cyanuräther dargestellt. Sie löst sich leicht in absolutem Alkohol, und krystallisirt in Blättern; es ist schmelzbar unter 100° und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Mit Aetzkalk destillirt giebt es Aethylamid in Form einer äussert kaustischen Flüssigkeit, die einen sehr starken Ammoniakgeruch ausstösst. Sie fällt alle Metalloxydsalze selbst die der Magnesia. In Kupferoxydsalzen bringt sie zuerst einen blauen Niederschlag hervor, den sie nachher zu einer azurblauen Flüssigkeit wieder auflöst. Die Nickeloxydsalze fällt sie grün, ohne jedoch, wie das Ammoniak, den Niederschlag wieder aufzulösen.

Ich habe mich überzeugt, dass die Flüssigkeit keine Spur

von Ammoniak enthält; mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, giebt sie beim Verdampfen der Flüssigkeit einen krystallisirten Rückstand, der sich vollkommen in absolutem Alkohol auflöst, und mit Platinchlorid ein Doppelsalz bildet, dessen Analyse unten angeführt werden wird.

Die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsäuren Aethylamids ist $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$.

0,394 Grm. gaben 0,353 Wasser und 0,418 Kohlensäure

0,311 „ „ 0,548 Chlorsilber

0,3695 „ „ 0,400 Kohlens. u. 0,3325 Wasser.

C ₄	24	29,4	28,9	29,4
H ₉	8	9,8	9,9	9,9
Cl	35,5	43,6	43,7	—
N	14	17,2	—	—
	81,5	100,0		

Das Platindoppelsalz. Es bildet goldgelbe Schuppen die in Wasser löslich sind.

0,382 Grm. gaben 0,149 Platin

0,6585 „ „ 0,197 Wasser und 0,229 Kohlensäure

0,3005 „ „ 0,510 Chlorsilber.

C ₄	24	9,5	9,5
H ₉	9	3,2	3,2
Cl ₂	106,5	42,4	42,0
Pt	98,6	39,2	39,0
N	14	5,7	
	251,1	100,0	

Man wird ohne Zweifel die Bildung des Methylamids und Aethylamids durch andere Reaction als die hier angeführte bewirken können.

Dumas bemerkt zu den Versuchen von Wurtz: Das erste dieser Alkalien, welches der Methyllreihe entspricht $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_3$, ist ein permanentes Gas. Es ist farblos, so alkalisch wie das Ammoniak, wie dieses löslich in Wasser und in grosser Menge absorbirbar durch Kohle; in Berührung mit Chlorwasserstoffdämpfen bildet es Nebel. Es vereinigt sich augenblicklich mit chlorwasserstoffsäurem Gase und bildet damit farblose Krystalle; beide Gase vereinigen sich zu gleichen Volumen; das Alkaloid wird durch Alkalien leicht und unverändert wieder abgeschieden.

Alle Eigenschaften des neuen Alkalis sind so vollkommen

mit denen des Ammoniaks übereinstimmend, dass es unmöglich ist, beide Körper nicht mit einander zu verwechseln. Indessen ist der Geruch, obwohl ganz ammoniakalisch, doch etwas anders; er erinnert uns an Seefische. Sodann unterscheidet es sich dadurch, dass es brennbar ist. Es brennt unter Erzeugung von Kohlensäure mit bleicher, gelber Flamme, wie der stickstoffhaltige Aether.

Das andere Alkali NH_2 , C_4H_5 , konnte nicht in Gasgestalt erhalten werden. Es bildet eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die bereits in der Hand siedet. Mit seinen Dämpfen bildet es Nebel, und lässt sich ebenfalls in der Luft entzünden. *Compt. rend. XXVIII, 324.*

XXXVII.

Quantitative Bestimmung des Zuckers in der Milch.

Von

Poggiale*).

(C. R. XXVIII, 584.)

Die Anwendung des Saccharimeters von Soleil, eines Polarisationsinstrumentes, ist auf die optische Eigenschaft des geklärten Milchserums gegründet. Man coagulirt zunächst die Milch mit etwas Essigsäure bei 40° — 50° , filtrirt, und fügt dem Filtrat einige Tropfen essigsaures Bleioxyd hinzu, welche einen starken Niederschlag hervorbringen. Durch eine neue Filtration erhält man eine ganz klare, und zur optischen Untersuchung ganz geeignete Flüssigkeit. Diese wird in eine 22 Centimeter lange Beobachtungsröhre gebracht, die auf das Instrument gelegt wird, um die Ablenkung des gewöhnlichen Lichtstrahls zu beobachten, der durch die Zuckerlösung geht. Wenn man nun z. B. an dem Soleil'schen Saccharimeter eine Ablenkung von 28° gefunden hat, so braucht man nur die Tabelle, die ich unten anführe, zu vergleichen, um die Menge des Milchzuckers in einem

*) Vergl. S. 134.