LXXI.

Ueber die Salze des Taträthylammoniumoxyd mit oxydirenden Säuren und ihre Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation.

Von

Dr. Alex. Classen,
Chemiker in Aachen.

1) Wolframsaures Teträthylammoniumoxyd.

Bringt man zu einer Lösung von Teträthylammoniumoxyd frisch gefällte Wolframsäure*) in noch feuchtem Zustande, so zeigt sich eine Einwirkung, welche von Wärmeentwicklung und Aufbrausen der Flüssigkeit begleitet ist. Die Auflösung wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und Wolframsäure im Ueberfluss zugesetzt. Die von der Wolframsäure abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten über Schwefelsäure ein krystallinisches Salz von weisslicher Farbe, welches bei langem Stehen an der Luft langsam Feuchtigkeit anzieht.

Es ist in Wasser leicht löslich, die Auflösung reagirt schwach sauer.

Das bei 100° C. getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen.

I. Zur Bestimmung der Wolframsäure wurden 0,0625 Grm. des Salzes im Platintiegel geglüht, der Rückstand mehrmals mit Salpetersäure oxydirt und die zurückbleibende Wolframsäure gewogen. Das Gewicht betrug 0,0392 Grm. entsprechend 62,72 p.C. WO_3 .

I. 0,0462 Grm. desselben Salzes auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,0289 Grm. WO_3 entsprechend 62,55 p.C.

I. Zur Bestimmung der Basis wurden 0,1435 Grm. in

*) Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung mittelst Salpetersäure erhalten.

Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgezogen und der Niederschlag abfiltrirt, welcher, nachdem er getrocknet, in einen Platintiegel vorsichtig geglüht wurde. Das zurückbleibende Platin betrug 0,0384 Grm. entsprechend 0,0535 Grm. Teträthylammoniumoxyd oder 37,28 p.C.

II. 0,2343 Grm. des Salzes auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,0626 Grm. Platin entsprechend 0,873 Grm. Teträthylammoniumoxyd oder 37,22 p.C.

Demnach hätte das Salz folgende Zusammensetzung*):

	Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Teträthylammoniumoxyd	138,0 37,02	37,28 37,22
2 „ Wolframsäure	234,8 62,98	62,72 62,55
	372,7 100,00	

Das Salz ist demnach saures wolframsaures Teträthylammoniumoxyd, und lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

Beim Erhitzen dieses Salzes treten höchst widrig riechende Zersetzungsproducte auf. Es sind wahrscheinlich nur die Zersetzungsproducte des Teträthylammoniumoxyds, die Wolframsäure wird hierbei unmerklich reducirt und habe ich unter den Zersetzungsproducten kein Aldehyd resp. Essigsäure nachweisen können.

Molybdänsaures Teträthylammoniumoxyd.

Frisch gefällte Molybdänsäure wirkt schon in der Kälte auf Teträthylammoniumoxyd ein. Die Einwirkung wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, schliesslich aber das Ganze langsam zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit warmem Wasser ausgezogen und die überflüssig zugesetzte Molybdänsäure abfiltrirt. Beim Verdunsten dieser Flüssigkeit über Schwefelsäure scheidet sich ein weisses Salz von deutlich krystallinischer Beschaffenheit aus. Dasselbe ist jedoch sehr leicht zerfliesslich, in-

*) Das Aequivalent von Wolfram ist nach Bernoulli zu 93,4 angenommen (siehe s. Dissert. inaug. Chem. Berol. 1860).

dem es mit grosser Begierde Feuchtigkeit anzieht. Bei längerem Stehen erhält das Salz gewöhnlich eine bläuliche Farbe, welche wohl von etwas reducirter Molybdänsäure herrühren wird.

Es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Die Auflösung des Salzes in Wasser reagirt stark sauer.

Zur Bestimmung der Molybdänsäure wurden 0,0873 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes sehr vorsichtig in einen bedeckten Platintiegel erhitzt und der Rückstand mehrmals mit Salpetersäure oxydirt. Die zurückbleibende Molybdänsäure schmilzt schon beim schwachen Glühen und erstarrt beim Erkalten zu einer strohgelben krystallinischen Masse, welche sich beim stärkeren Erhitzen an den Wänden des Tiegels in schönen diamantglänzenden Krystallen absetzt.

I. 0,0873 Grm. gaben 0,0398 MoO₃ entsprechend 45,59 p.C.

II. 0,1045 Grm. wie vorhin behandelt gaben 0,0478 Grm. MoO₃ oder 45,74 p.C.

I. 0,1284 Grm. des Salzes wurden in Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und eingedampft. Das zurückbleibende Platinsalz wurde mit Aether haltendem Alkohol wie vorhin behandelt und vorsichtig geglüht. 0,1284 Grm. gaben 0,0415 Grm. Platin, entsprechend 0,0578 Grm. Teträthylammoniumoxyd oder 45,02 p.C.

Die Zusammensetzung des Salzes wäre demnach folgende*):

	Berechnet:	Gefunden:
1 Aeq. Teträthylammoniumoxyd	138 45,25	45,02 45,18
2 „ Molybdänsäure	140 45,90	45,74 45,59
3 „ Wasser	27 8,85	8,90
	<hr/> 305 100,00	

und entspricht folgender Formel:

Beim Erhitzen dieses Salzes treten ebenfalls die vorhin erwähnten Zersetzungsproducte auf; die Molybdänsäure

*) Das Aequivalent von Molybdän ist nach Berlin's Bestimmung zu 46 angenommen.

wird hierbei wenig reducirt und habe ich keinen Aldehyd resp. Essigsäure nachweisen können.

Zinnsaures Teträthylammoniumoxyd.

Dieses Salz wurde durch Digestion frisch gefällter Zinnsäure mit Teträthylammoniumoxyd dargestellt. Zinnsäure löst sich sehr leicht in Teträthylammonium auf. Die Zersetzung wurde durch Anwendung von Wärme unterstützt und das Ganze langsam zur Trockne verdampft. Behandelt man diesen Rückstand mit warmem Wasser, so findet sich die Zinnsäure darin so fein zertheilt, dass die Flüssigkeit selbst nach mehrmaligem Filtriren trübe durch's Filtrum läuft, weshalb man die Flüssigkeit mehrere Wochen lang in der Wärme stehen lassen muss.

Das Salz krystallisirt in farblosen, das Licht stark brechenden Quadratoktädern. Es ist vollständig unlöslich in Wasser und Alkohol und wird von concentrirter Salz- oder Salpetersäure langsam zersetzt.

Es scheinen sich hierbei Salze von verschiedener Zusammensetzung bilden zu können, welche sich als saure Salze mit einem oder mehreren Atomen Wasser betrachten lassen. Ich gebe hier die Zusammensetzung zweier Salze, welche ich bei verschiedenen Operationen erhielt.

0,1017 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0765 Grm. SnO_2 oder 75,22 p.C.

Die Formel

erfordert *):

	Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Teträthylammoniumoxyd	138 23,35	23,39
6 „ Zinnsäure	444 75,13	75,22 75,19
1 „ Wasser	9 1,52	1,58
	591 100,00	

Das Salz lässt sich betrachten als zusammengesetzt aus:

Desgleichen erhielt ich ein Salz, welches auf 1 Atom Teträthylammoniumoxyd 7 Atom Zinnsäure und 2 Atom Wasser enthält.

*) Das Aequivalent von Zinn ist nach Mulder's Bestimmung zu 58 angenommen.

Man könnte dieses Salz also betrachten als

Die vorstehende Formel erfordert:				Gefunden.	
1	Aeq. Teträthylammoniumoxyd	138	20,48	20,51	20,40
7	„ Zinnsäure	518	76,85	76,96	76,88
2	„ Wasser	18	2,67	2,69	
		674	100,00		

Die Complicirtheit vorstehender Formeln lässt sich aus Gründen der Analogie mit anderen zinnsauren Alkalien wohl rechtfertigen.

Beim Erhitzen dieser Salze tritt keine merkbare Reduction der Zinnsäure ein: es treten jene widrig riechende Zersetzungsproducte auf, welche ich auch bei den vorhin beschriebenen Salzen bemerkt habe.

Demnach befindet sich unter den Zersetzungsproducten der Salze mit Molybdänsäure, Wolframsäure und Zinnsäure kein Aldehyd resp. Essigsäure. Es scheinen diese Producte erst dann aufzutreten, wenn die betreffenden Säuren unter Hinterlassung einer niedrigeren Oxydationsstufe leicht Sauerstoff abgeben. So bei den Salzen mit Antimonsäure, Chromsäure, Uebermangansäure u. s. w. Ich gehe zur Beschreibung dieser Salze über, indem ich gleichzeitig deren Zersetzungsproducte bei der trockenen Destillation anführe.

Neutrales chromsaures Teträthylammoniumoxyd.

Schon Breslauer*) stellte diess Salz auf die Weise dar, dass er frisch gefälltes chromsaures Silberoxyd mit Teträthylammoniumoxyd zersetzte. Ich habe die Darstellung dieses als auch die des folgenden Salzes wiederholt, da es mir von Wichtigkeit schien, deren Zersetzungsproducte bei der trockenen Destillation genauer kennen zu lernen.

Frisch gefälltes chromsaures Silberoxyd zersetzt sich mit Teträthylammoniumjodid in der Art, dass sich unlösliches Jodsilber abscheidet, während das chromsaure Salz in Lösung geht. Die von dem überschüssig zugesetzten chromsauren Silberoxyd abfiltrirte Flüssigkeit hat im verdünnten Zustande die Farbe des neutralen chromsauren Kalis, un-

*) Siehe dessen Inaugural-Dissertation. (Ueber einige Salze des Teträthylammoniumoxyd. 1856).

terscheidet sich aber schon wesentlich dadurch, dass ersteres Salz sehr schwer krystallisirt und beim Verdunsten im Exsiccator eine dunkel gefärbte syrupartige Masse zurück lässt. Selbst nach nochmaligem Auflösen und Verdunsten gelang es mir nicht, die von Breslauer beschriebenen Krystalle zu erhalten. Die Chromsäure wurde als Chromoxyd bestimmt.

I. 1,8064 Grm. Salz gaben 0,3687 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 26,82$ p.C.

II. 1,0446 Grm. Salz gaben 0,2134 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 26,83$ p.C.

Das Salz hätte demnach folgende Zusammensetzung*):

	Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq. Teträthylammoniumoxyd	138,00	73,31	73,28	
1 „ Chromsäure	50,24	26,69	26,82	26,83
	188,24	100,00		

und entspricht folgender Formel

Das Salz ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Beim anfänglichen Erhitzen tritt deutlich der Geruch nach Aldehyd auf. Leitet man die gasförmigen Producte durch eine ammoniakalische Silberlösung, so wird letztere stark reducirt. Das Silber setzt sich wie bei ähnlichen Reductionen durch Aldehyd als ein glänzender Spiegel an den Wänden des Gefäßes ab. Filtrirt man diese Flüssigkeit und dampft sie mit Kali im Ueberschuss ein, so kann man den Geruch nach Kakodyloxyd deutlich wahrnehmen, wenn man das rückständige Salz mit arseniger Säure mengt und in einem Glaskölbchen erhitzt.

Dasselbe zeigt sich auch, wenn man die Producte von Wasser absorbiren lässt, die wässrige Lösung mit Kali eindampft und den Rückstand auf ähnliche Weise mit arseniger Säure erhitzt.

Die Bildung von Aldehyd lässt sich in diesem Falle dadurch erklären, dass ein Atom Aethyl sich auf Kosten der Chromsäure in Aldehyd verwandelt, während die Chrom-

*) Das Aequivalent des Chroms wurde nach den Bestimmungen von Berlin, Peligot und Lefort zu 26,24 angenommen.

säure zu Chromoxyd reducirt wird. Die Zersetzungsweise liesse sich durch folgende Formel verdeutlichen.

Vorstehende Formel ist natürlich nur in dem Falle richtig, wenn sich alles in Aldehyd verwandelt, was aber hier nicht der Fall ist, da auch gleichzeitig andere Producte auftreten, wovon ich die des Teträthylammoniums, Aethylen u. s. w. bemerkt habe. Ich lasse es hier dahingestellt, ob nur Aldehyd gebildet wird, oder ob nicht schon ein Theil in die höhere Oxydations-Stufe, in Essigsäure übergeführt ist.

Die vollständige Beantwortung dieser Frage wird durch den leichten Uebergang des Aldehyds in Essigsäure äusserst erschwert. Die Zersetzung geht hier sehr ruhig und ohne Begleitung auffallender Erscheinungen vor sich. War dieselbe vollständig, so befindet sich im Rückstand nur Chromoxyd.

Saures chromsaures Teträthylammoniumoxyd.

Breslauer erhielt dieses Salz auf die Weise, dass er eine Lösung des neutralen chromsauren Salzes mit Schwefelsäure zersetzte. Es entsteht aber auch, wenn man zu Teträthylammoniumoxydhydrat eine concentrirte Auflösung von Chromsäure zufügt. Die Zersetzung ist sehr lebhaft und von Wärmeentwicklung begleitet, und scheidet sich hierbei eine ölartige dunkle Flüssigkeit am Boden des Gefässes ab.

Giesst man die überstehende Flüssigkeit ab und löst diesen ölartigen Körper in Wasser, so scheiden sich nach dem Verdunsten der Lösung dunkel gefärbte säulenförmige Krystalle ab.

I, 1,0343 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,337 Grm. Cr_2O_3 oder 42,80 p.C.

II, 1,1685 Grm. gaben 0,3782 Grm. Cr_2O_3 oder 42,50 p.C

Die Zusammensetzung des Salzes berechnet sich demnach:

	Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq. Teträthylammoniumoxyd	138,00	57,87	57,84	
2 „ Chromsäure	100,48	42,13	42,80	42,50
	238,48	100,00		

und lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

Beim längeren Stehen zersetzt sich dieses Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders aber wenn demselben noch überschüssige Chromsäure beigemengt ist. Es ist dann ganz deutlich der Geruch nach Essigsäure wahrzunehmen, während das Salz selbst eine grüne Farbe annimmt wegen Bildung des Chromoxyds. Zersetzt man die Auflösung des Salzes mit Kali und verdampft das Ganze zur Trockne, so kann man den Geruch nach Kakodyl sehr deutlich wahrnehmen, wenn man den Rückstand mit arseniger Säure mengt und erhitzt. Behufs Untersuchung der Zersetzungsproducte dieses Salzes bei höherer Temperatur wurde ein Theil desselben in einem Glaskolben mit langem Hals gebracht, welcher mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Rohr verbunden war, dessen Ende in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tauchte. Das Ganze wurde vorsichtig erwärmt, jedoch bei schwachem Erhitzen wurde in Folge einer plötzlich eintretenden Explosion der Apparat zertrümmert, und die einzelnen Theile desselben von fein zertheiltem Chromoxyd überzogen.

Da ich die Zertrümmerung des Kolbens einer etwaigen Verstopfung der Röhren zuschrieb, so wiederholte ich den Versuch unter Anwendung eines weiteren Apparates. Die Explosion war jedoch so heftig wie im ersten Falle. Erst nachdem ich das Salz mit Sand und Glaspulver vermengt hatte, ging die Zersetzung ruhig vor sich. Die Silberlösung wurde jedoch nicht reducirt; es wurde also speciell kein Aldehyd gebildet. Die Oxydation ist hierbei eine weiter greifende und es entstehen nur die höchsten Oxydationsproducte des Aethyls, namentlich Essigsäure.

Die Gase wurden in Wasser aufgefangen. Nach der Operation reagirte dasselbe stark sauer, roch nach Essigsäure und färbte Eisenoxydsalze roth. Beim Eindampfen mit kohlenisaurem Kali wurde ein in Alkohol lösliches zerfließliches Salz erhalten, welches beim Schmelzen mit arse-

niger Säure in einem Glaskölbchen deutlich den Geruch nach Kakodyloxyd entwickelte.

Hier ist also die Bildung der Essigsäure auf das Unzweifelhafteste dargethan.

Die Bildung der Essigsäure liesse sich durch folgende Formel verdeutlichen:

Arsensaures Teträthylammoniumoxyd.

Setzt man reines Arsensäurehydrat zu einer Lösung von Teträthylammoniumoxyd, so findet eine lebhafte von Wärmeentwicklung begleitete Einwirkung statt. Die Flüssigkeit mit Arsensäure vollkommen neutralisirt, wurde zum langsamen Verdunsten unter den Exsiccator gestellt. Es scheidet sich hierbei eine weisse, undurchsichtige, wachsweiße Krystallmasse aus. Die Mutterlauge wurde abgegossen und das Salz zum nochmaligen Umkrystallisiren in Wasser gelöst. Das sich hierbei ausscheidende Salz ist schön weiss und hat eine krystallinische Structur. Es ist weich wie Wachs und lässt sich mit dem Messer zerschneiden. Unter dieser Krystalldecke fanden sich kleine säulenförmige Krystalle von denselben Eigenschaften vor.

Das Salz ist beständig und zieht aus der Luft keine Feuchtigkeit an, schmilzt schon bei ungefähr 45° C., lässt sich aber bei einer Temperatur von 95° C. noch unzersetzt erhalten. Bei 100° fängt es jedoch an sich langsam zu zersetzen, bläht sich auf und nimmt eine dunklere Farbe an. Wird es stärker erhitzt, so tritt deutlich der Geruch nach Aldehyd auf. Bei hinreichendem Luftzutritt verflüchtigt sich das Salz vollständig ohne Abscheidung von Kohle. Die Arsensäure wird hierbei nicht zu metallischem Arsen reducirt; es bildet sich daher wahrscheinlich zuerst arsenige Säure, welche beim fortgesetzten Erhitzen verflüchtigt wird.

Die Auflösung des Salzes in Wasser reagirt vollkommen neutral.

Zur Bestimmung der Arsensäure wurden 0,2060 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes in Wasser ge-

löst und mit Salzsäure und Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die Arsensäure mit Magnesialösung gefällt. Der Niederschlag wurde nach achtzehnstündigem Stehen in der Kälte auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filtrum gebracht und mit einer Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniak ausgewaschen. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen bei derselben Temperatur bis zum Constantbleiben des Gewichts getrocknet und als arsensaure Ammoniak-Magnesia von der Formel:

gewogen.

I. 0,2060 Grm. gaben 0,1556 Grm. $2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{AsO}_5 + \text{aq.}$ oder 45,71 p.C.

II. 0,2696 Grm. gaben 0,2025 Grm. $2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{AsO}_5 + \text{aq.}$ oder 45,45 p.C.

III. 0,1541 Grm. gaben 0,1165 Grm. $2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{AsO}_5 + \text{aq.}$ oder 45,75 p.C.

Zur Bestimmung der Basis wurden 0,2332 Grm. des Salzes in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und so lange Schwefelwasserstoffgas unter Erwärmen bei 70° C. durchgeleitet, bis alle Arsensäure in Schwefelarsen übergeführt war. Der abfiltrirte Niederschlag wurde ausgewaschen und das Filtrat zum vollständigen Verjagen des Schwefelwasserstoffs längere Zeit erwärmt, und schliesslich durch Eindampfen concentrirt. Zu dieser Flüssigkeit wurde Platinchlorid im Ueberschuss zugefügt und bis fast zur Trockne eingedampft. Der mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelte Platinniederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht und nach dem Trocknen in einem Porcellantiegel sammt dem Filter vorsichtig erhitzt.

Das zurückbleibende Platin betrug 0,0913 Grm. entsprechend 0,1273 Grm. Teträthylammoniumoxyd oder 54,58 p.C.

II. 0,1836 Grm. auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,0718 Grm. Platin, entsprechend 0,1002 Grm. Teträthylammoniumoxyd oder 54,56 p.C.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach *):

				Gefunden.		
1 Aeq.	Teträthylammoniumoxyd	138,00	54,54		54,56	54,58
1 „	Arsensäure	115,00	45,46	45,45	45,71	45,75
		253,00	100,00			

Das Salz ist demnach wasserfrei und lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

Wird das Salz der trocknen Destillation unterworfen, so tritt sehr reichlich Aldehyd auf. Die Gase wurden, wie vorhin beschrieben, durch eine ammoniakalische Silberlösung geleitet. Die Silberlösung wird sehr stark reducirt, während sich das metallische Silber als ein prächtiger Spiegel an den Wänden des Gefässes ansetzt. Die Zersetzung ist also hier analog den vorigen; ein Theil Aethyl oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffes der Arsensäure zu Aldehyd, während letztere Säure zu arseniger Säure reducirt wird.

Dieselbe lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:

Antimonsaures Teträthylammoniumoxyd.

Frisch gefällte Antimonsäure lässt sich mit Leichtigkeit in Teträthylammoniumoxyd auflösen. Die Auflösung ist hierbei von einer merkbaren Wärmeentwicklung begleitet. Es wurde Antimonsäure im Ueberschuss hinzugefügt und die Auflösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, das Ganze aber schliesslich langsam unter fortwährendem Umrühren zur Trockne verdampft. Behandelt man diesen Rückstand mit Wasser, so wird auch hier, ähnlich wie bei der Zinnsäure, die Antimonsäure ungemein fein in der Flüssigkeit zertheilt, so dass es sehr schwer wird, dieselbe vollkommen klar abzufiltriren, was jedoch gelingt, wenn man die Flüssigkeit mehrere Wochen hindurch an einem mässig warmen Ort stehen lässt. Die Lösung gab beim Verdunsten über Schwefelsäure ein weiss-

*) Das Atomgewicht von Arsen nach den Bestimmungen von Berzelius und Pelouze zu 75,00 berechnet.

lich aussehendes Salz von deutlich krystallinischer Beschaffenheit. An die Luft gebracht zieht dasselbe jedoch ungewöhnlich rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst ähnlich wie Chlorcalcium.

Die Auflösung des Salzes in Wasser reagirt alkalisch.

Zur Analyse dieses Salzes wurden 0,4326 Grm. mit rauchender Salpetersäure eingedampft und das zurückbleibende antimonsaure Antimonoxyd, nachdem es mehrmals mit Salpetersäure befeuchtet, gewogen,

I. 0,4326 Grm. gaben 0,1526 Grm. SbO_4 , entsprechend 0,1601 Grm. SbO_5 oder 37,01 p.C.

II. 0,5162 Grm. des Salzes auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,1825 Grm. SbO_4 , entsprechend 0,1919 Grm. SbO_5 oder 37,17 p.C.

Zur Bestimmung der Basis wurden 0,2744 Grm. des Salzes in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und wie oben mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die von dem Antimonsulfid abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem sie concentrirt, mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Der Platinniederschlag auf dieselbe Weise wie oben behandelt, gab 0,1237 Grm Platin, entsprechend 0,1725 Grm Teträthylammoniumoxyd oder 62,87 p.C.

Das Salz hat demnach folgende Zusammensetzung*):

	Berechnet.	Gefunden.
2 Aeq. Teträthylammoniumoxyd	276,00 62,96	62,87
1 „ Antimonsäure	162,34 37,04	37,17 37,01
	438,34 100,00	

Das Salz wäre demnach neutrales metantimonsaures Tetraäthylammoniumoxyd, entsprechend der Formel:

Es ist also das dem metantimonsauren Kali von der Formel: $2\text{KO}, \text{SbO}_5$ entsprechende Salz. Sehr beachtungswerth ist es,

*) Die genauen Resultate, welche die Bestimmung der Antimonsäure als SbO_4 liefern, sprechen wohl sehr für das Dexter'sche Atomgewicht. (Siehe Poggendorff's Annalen Bd. C.) Dasselbe wird auch jetzt von den grössten Autoritäten nach dessen Bestimmung zu 122,34 angenommen. Ich habe ihm hier, dem Schneider'schen Atomgewicht (120,30) gegenüber, den Vorzug gegeben.

dass sich dieses Salz ganz anders als die vorhin beschriebenen Salze verhält.

Antimonsaures Silberoxyd zersetzt sich nämlich mit Teträthylammoniumjodid nicht (wie es mit den übrigen Verbindungen der Fall ist) in der Art, dass sich unter Abscheidung von Jodsilber antimonsaures Teträthylammoniumoxyd bildet. Ich habe Teträthylammoniumjodid mehrmals mit antimonsaurem Silberoxyd im Ueberschuss eingedampft, ohne die oben beschriebene Umsetzung bewerkstelligen zu können. Die von dem überschüssig zugesetzten antimonsauren Silberoxyd abfiltrirte Flüssigkeit hatte noch immer die Farbe des Teträthylammoniumjodids, selbst nachdem ich dieselbe viermal mit dem betreffenden Silbersalz im Ueberschuss versetzt, digerirt hatte. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle zeigten alle Eigenschaften des Teträthylammoniumjodids und wenn man dieselbe mit Salpetersäure eindampfte, wurde eine grosse Menge Jod frei, während ein kleiner Rückstand im Betrag von einigen Milligrammen, bestehend aus SbO_4 zurückblieb.

Wird antimonsaures Teträthylammoniumoxyd auf eine Temperatur von $200\text{--}250^\circ \text{C.}$ erwärmt, so ist ganz deutlich der Geruch nach Alkohol wahrzunehmen. Beim stärkeren Erhitzen jedoch tritt der Geruch nach Aldehyd auf, und in der That bewiesen die oben weitläufig angeführten Reactionen die Anwesenheit des letzteren. Die Bildung von Alkohol in diesem Falle ist also zu erklären, dass ein Atom Aethyl zuerst Sauerstoff und Wasser aufnimmt und Alkohol bildet, und dass dieser gebildete Alkohol die verschiedenen Phasen der Oxydation, deren Endglied Essigsäure ist, durchläuft, entsprechend folgender Formel:

Der Umstand, dass hier nicht blos Alkohol allein, sondern auch Aldehyd auftraten, erschwerten die specielle Nachweisung des ersten Körpers. Die Kostbarkeit des Materials einestheils, so wie auch der Umstand, dass hier blos kleine Mengen von Alkohol gebildet werden, sind die Ursache, weshalb nicht so viel Alkohol auf diese Weise dargestellt werden konnte, als nöthig war, um die Existenz desselben

ganz ausser Zweifel zu setzen. Es konnte in diesem Falle auch nicht das Verfahren, den betreffenden Alkohol durch Hinüberleiten über Platinmohr in Essigsäure zu verwandeln, eingeschlagen werden, da ja Aldehyd sich mit eben so grosser Leichtigkeit in letztere Säure verwandelt. Die vorhin erwähnte Nachweisung von Alkohol ist übrigens sehr zu empfehlen, weil auch die kleinsten Mengen noch nachweisbar sind.

Das Auftreten von Aldehyd in diesem, wie auch das der Essigsäure in den oben erwähnten Fällen, lassen aber wohl keinen Zweifel entstehen, dass in den Fällen, wo Aldehyd resp. Essigsäure gebildet wird, Alkohol die erste Oxydationsstufe der Zersetzung sein muss, welcher, wie oben gezeigt, je nach der Natur der Säure, im Stande ist, sich zu Essigsäure höher zu oxydiren, wodurch sich auch erklären lässt, dass dasselbe blos in so kleiner Menge auftritt.

Uebersäurehaltiges Teträthylammoniumoxyd.

Bringt man zu in Wasser suspendirtem übermangansauren Silberoxyd eine Lösung von Teträthylammoniumjodid, so tritt gleich eine gegenseitige Zersetzung ein; es bildet sich Jodsilber, während das übermangansäure Salz in Lösung geht. In demselben Augenblicke aber, wo sich das letztere Salz bildet, fängt es schon an sich zu zersetzen, die Masse entwickelt reichlich Gasarten, die deutlich nach Aldehyd riechen. Ich komme weiter unten nochmals hierauf zurück.

Die Versuche, das Salz durch directes Zusammenbringen von freier Uebersäure mit Teträthylammoniumoxyd darzustellen, gelang eben so wenig, mochte auch die Uebersäure im wasserfreien Zustande oder in wässriger Lösung angewendet werden.

Wie oben schon bemerkt, tritt beim Zusammenbringen von überschüssigem übermangansauren Silberoxyd mit Teträthylammoniumjodid schon in der Kälte eine Zersetzung ein.

Zur Untersuchung der dabei auftretenden Producte wurde die Zersetzung selbst in einem geräumigen mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Rohr versehenen Kolben vorgenommen. Wird das Ganze allmählich erwärmt, so bläht

sich die Masse unter reichlicher Gasentwicklung bedeutend auf. Bei stärkerem Erhitzen, bei einer Temperatur von 80—90° C. tritt ein gelber krystallinischer Körper auf, welcher sich an den kälteren Wänden des Gefässes absetzt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen verflüchtigt sich dieser gelbe Körper wieder; setzt sich aber unzersetzt und zwar in schönen gelben Krystallen in dem Gasentwickelungsrohr ab. Beim Auftreten dieses Körpers vermuthete ich im ersten Augenblick, dass derselbe wohl mit übergerissenes Jodsilber sei, obwohl die äussern Eigenschaften des Körpers keineswegs dafür sprachen. Der Geruch aber, welcher sich verbreitete, sobald derselbe in die Vorlage sich abgesetzt hatte, stimmte mit dem des Jodoforms sehr überein.

Die qualitative Vorprüfung zeigte, dass diese Substanz aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Jod bestand. Dieselbe ist sowohl in Alkohol als auch in Aether löslich, lässt sich theilweise unzersetzt sublimiren, während ein kleiner Theil unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von Jod zersetzt wird.

Die quantitative Analyse bestätigte und setzte ganz ausser Zweifel, dass dieser Körper nur Jodoform sein kann. Zur Analyse wurde derselbe in kochendem Alkohol gelöst und umkrystallisirt.

I. 0,0988 Grm. der Substanz auf die bekannte Weise mit Kalk verbrannt, gaben 0,1766 Grm. Jodsilber, entsprechend 96,56 p.C. Jod *).

II. 0,8575 Grm. der Substanz mit Kupferoxyd u. s. w. verbrannt, gaben 0,0973 Grm. CO₂ und 0,0164 Grm. HO.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung.

	Berechnet.		Gefunden.	
2C	12,00	3,05	3,09	
H	1,00	0,26	0,21	
3Jd	380,64	96,69	96,56	96,61
	393,64	100,00		

Die Bildung des Jodoforms auf die vorhin beschriebene

*) Das Aequivalent von Jod ist hier zu 126,88 und das des Silbers zu 107,97 berechnet (Marignac).

Weise war bis jetzt unbekannt und ich suchte die Bedingungen festzustellen, unter welchen dieselbe stattfindet. Zu diesem Zwecke wurde nun

1) Jodteträthylammonium für sich erhitzt; es zeigte sich keine Bildung von Jodoform;

2) Jodteträthylammonium mit einem Ueberschuss an Jod erhitzt, gab ebenfalls kein Jodoform;

Bei der Zersetzung aber von Teträthylammoniumjodid mit überschüssigem (krystallisirten) übermangansaurem Silberoxyd, ohne überschüssiges Jod und ohne beigemengte Krystalle von Trijodiden, trat schon gleich beim anfänglichen Erhitzen Jodoform auf.

Vorstehende Versuche beweisen demnach deutlich die Bildung von Jodoform bei Anwesenheit von übermangansaurem Silberoxyd, ohne dass etwa Jod im Ueberschuss Einfluss auf die Bildung desselben hätte. Die Bedingungen zur Jodoformbildung sind hier gegeben; es sind nämlich Alkoholradical, Alkali und Jod.

Die Bildung von Jodoform aus Alkohol bei Gegenwart eines Alkali's und Jod geht bekanntlich nach folgender Gleichung vor sich.

Schon dass im ersten Stadium der Zersetzung Jodoform auftritt, spricht sehr für die Bildung desselben aus vorgenannten Körpern, da ja, wie vorhin deutlich gezeigt, Alkohol das zuerst auftretende Oxydationsproduct derartiger Zersetzungen ist. Untersucht man nach beendigter Zersetzung den Rückstand im Kolben, so findet man, dass derselbe alkalisch reagirt, (von noch unzersetzter Jodverbindung herrührend), ausserdem aber ein essigsaures Salz enthält.

Demnach wäre die Bildung von Jodoform aus vorstehenden Versuchen dargethan. Ich muss hier noch bemerken, dass unter den Zersetzungsproducten unter den vorhin stattgehabten Umständen auch Jodäthyl auftritt, welches als ein Zersetzungsproduct des Teträthylammoniumjodids (was bekanntlich in Triäthylamin und Jodäthyl zerfällt,) anzusehen ist.

Sowohl chromsaures als auch antimonsaures Silberoxyd

gaben mit Teträthylammoniumjodid erhitzt kein Jodoform. Wohl ist aber bei der Zersetzung beider Salze mit der vielbesprochenen Jodverbindung Jodäthyl nachgewiesen worden.

An dieser Stelle will ich noch Einiges über die Bestimmungsweise von Jod in organischen Verbindungen bemerken. Bekanntlich wird das Jod in diesen Fällen ähnlich wie in analogen Chlorverbindungen auf die Weise bestimmt, dass man die betreffende Verbindung mit chlorfreiem Kalk mengt und auf die gewöhnliche Weise in einem Verbrennungsapparat erhitzt. Verfährt man nun bei den Jodbestimmungen ähnlich wie bei der Analyse von Chlorverbindungen, indem man also die Masse nach der Verbrennung mit Salpetersäure in der Wärme behandelt u. s. w. so ist es meistens der Fall, dass man einen beträchtlichen Verlust an Jod hat, welcher letztere mehrere Procent betragen kann. Der Grund davon ist aber, dass bei Behandlung der rückständigen Masse mit Salpetersäure eine bedeutende Menge Jod frei werden kann, was noch durch Erwärmen der Flüssigkeit befördert wird. Aber noch einen Uebelstand hat diese Methode, der Ursache ist, dass Bestimmungen, selbst mit der grössten Sorgfalt ausgeführt, oft misslingen.

Bringt man nämlich den Inhalt des Verbrennungsrohrs in ein Becherglas und befeuchtet denselben vorsichtig mit Wasser, so tritt selbst nach vorhergehendem mehrstündigen Stehen eine derartige Erhitzung der Masse ein, dass ein Zerspringen des Gefässes oder ein Verspritzen der Substanz kaum zu vermeiden ist.

Ich habe die Methode etwas modificirt, so dass sie, ganz brauchbare Resultate giebt. Nach Beendigung des Glühens bringe ich den Inhalt des Rohres in ein Becherglas. Sind Kalk und Rohr vor der Operation gut ausgetrocknet worden, so geht nach derselben der Inhalt ohne alle Schwierigkeit heraus und man braucht das Rohr nur noch einmal mit Wasser nachzuspülen. Das Verbrennungsrohr selbst bleibt dabei unverletzt und habe ich dasselbe zu mehreren Verbrennungen dieser Art benutzen können.

Ueber den im Becherglase befindlichen Kalk leite ich

nun mehrere Stunden hindurch Kohlensäure, worauf man ohne ein Zerspringen des Gefäßes oder Versprützen der Substanz fürchten zu müssen, die Masse allmählich mit Wasser befeuchten kann. Man setzt zuletzt mehr Wasser zu und erwärmt das Ganze. Nach dem Absitzen des Kalkes filtrirt man die überstehende Flüssigkeit und wäscht den Rückstand noch mehrmals durch Decantation mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat mit Silberlösung keine Reaction mehr giebt. Die filtrirte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten vorsichtig mit Salpetersäure angesäuert und das Jod als Jodsilber auf die bekannte Weise bestimmt.

Die Bestimmung des Jods, auf diese Weise ausgeführt, giebt in allen Fällen befriedigende Resultate.

Chlorsaures Teträthylammoniumoxyd.

Dieses Salz zersetzt sich ähnlich, wie das vorhin beschriebene, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Chlorentwicklung, weshalb ich die atomistische Zusammensetzung nicht angeben kann. Wird dasselbe der trockenen Destillation unterworfen, so zersetzt es sich unter heftiger Explosion, welche die nähere Untersuchung der Zersetzungsproducte ganz unmöglich machte. Jedoch ist anzunehmen, dass auch hier die höchsten Oxydationsproducte des Aethyls auftreten, da die Chlorsäure sehr leicht ihren Sauerstoff abgiebt.

Aachen, im December 1864.

LXXII.

Ueber die nächste Ursache der alkalischen Gährung des menschlichen Harns.

Von

C. F. Schönbein.

Meines Wissens wird angenommen, dass es der Blasen-schleim sei, welcher den im Urin enthaltenen Harnstoff zur