

Zusammenstellung der zur Beleuchtung verwendbaren
Produkte der trocknen Destillation von 100 Theilen:

	Leichtes Oel.	Schweres Oel.	Paraffin- Masse.	Summe.
I. Torf a.	0,435	1,103	1,943	3,481
II. do. b.	0,380	1,124	2,389	3,893
III. märkische Braunkohle a.	0,480	2,710	1,700	4,890
IV. do. b.	0,366	1,565	1,585	3,516
V. sächsische Braunkohle	0,810	3,940	3,910	8,660
VI. bituminöser Schiefer	8,160	1,590	12,870	22,620

XXVIII.

Ueber einige Verbindungen des Aethylamins.

Von

Fr. L. Sonnenschein.

Herr Dr. Emil Meyer hat sich längere Zeit in meinem Laboratorium mit Untersuchungen über künstliche organische Basen beschäftigt und darüber eine Dissertation geschrieben, aus welcher ich hier Folgendes entnehme.

Trennung des Aethylamins von Ammoniak.

Da weder die salzsauren noch die schwefelsauren Salze dieser beiden Basen sich durch Behandeln mit absolutem Alkohol vollständig genau trennen lassen, so wurde folgendes Verfahren mit sehr gutem Erfolg befolgt: Die beiden Basen wurden mit Weinsteinssäure im Ueberschuss versetzt, wodurch saure Salze entstanden. Das Aethylaminsalz ist unkrystallisirbar und bildet beim Abdampfen einen gelben Syrup, der beim Erkalten zu einer harzartigen

*) *De basibus organicis, quae arte gignuntur. Dissertatio inauguralis Berol. Novbr. 1855.*

amorphen Masse erstarrt, die sehr löslich in Alkohol ist und sich auf diese Weise leicht von dem entsprechenden Ammoniaksalz trennen lässt.

Anwendung desselben zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde.

Die Lösung dieser beiden Basen wurde mit einem Ueberschuss von Aethylamin versetzt. Hierbei blieb die Thonerde unter Ausscheidung des Eisenoxyds gelöst. Aus der Auflösung wurde dieselbe nun entweder durch Abdampfen und Glühen gewonnen oder nachdem vorher mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden war, durch kohlen-saures Ammoniak gefällt.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

I.	
Angewandte Subst.	Resultat.
0,215 $\bar{\text{Al}}$	}
0,740 $\bar{\text{Fe}}$	
	II.
0,648 $\bar{\text{Al}}$	}
0,145 $\bar{\text{Fe}}$	

Verhalten des schwefelsauren Aethylamins.

Das schwefelsaure Aethylamin, welches zerfliesslich und schwer krystallisirbar ist, giebt beim Kochen einen deutlichen Aethylamingeruch. Beim Destilliren in einer Retorte gehen nachweisbare Mengen der Basis über, indess der Rückstand eine huminartige Masse abscheidet und sauer reagirt. Eine Ammoniakbildung findet hierbei nicht statt.

Dieses Salz verbindet sich mit schwefelsaurer Magnesia zu einer krystallisirbaren Doppelverbindung. Vermischt man die Lösung beider so, dass das Aethylaminsalz im Ueberschuss vorhanden bleibt, so erhält man einen Syrup, der durch Alkohol gefällt wird. Nach einigen Stehen scheiden sich Krystalle ab, die durch Waschen mit Alkohol von dem überschüssigen Aethylaminsalz befreit und dann durch Umkrystallisiren rein erhalten werden können. Sie bilden durchsichtige Säulen.

2,185 Grm. des zwischen Papier getrockneten Doppelsalzes verloren in ungefähr 6 Wochen über Schwefelsäure an Gewicht 0,442 Grm. = 19,31 p. C.

0,334 Grm. dieser verwitterten Krystalle gaben 0,440 BaS = 45,26 p. C. S.

Hiernach erhalten die frischen Krystalle 36,52 p. C. S.

0,957 Grm. verwitterte Krystalle verloren bei 100° an Gewicht 0,129 Grm. = 13,47 p. C., und hinterliessen 0,319 Grm. MgS = 33,33 p. C.

Demnach enthält die frische Substanz 26,89 p. C. MgS und verliert bei 100° 30,18 p. C.

Hieraus ist nicht mit Bestimmtheit zu ersehen, ob die Krystalle 6 oder 7 At. Wasser enthalten. Sieben Atome sind am wahrscheinlichsten vorhanden. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass es schwer hält durch Papier alle Feuchtigkeit zu entfernen, eben so ist durch das Trocknen bei 100° ein Verlust an Aethylamin möglich. Ueber Schwefelsäure sind sehr wahrscheinlich 4 At. Wasser verloren gegangen. Zur Vergleichung folgen hier die gefundenen Werthe mit den Formeln zu 6 und zu 7 At. H zusammengestellt.

	Berechn. mit 7 At. H.	Berechn. mit 6 At. H.	Gefunden.
1Mg	9,26	9,61	8,96
2S	30,84	38,46	36,52
4C ₇ H ₁₄ N ₂ H	24,83	25,95	Aethylamin und Wasser { 54,52
7H	28,97	25,96	
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Ausser diesem Salz wurden noch krystallisirbare Verbindungen des Aethylamins mit schwefelsaurem Kupferoxyd und mit Kupferchlorid erhalten.

Phosphorsaure Aethylamin-Magnesia.

Aethylaminsalze in gehöriger Menge zugesetzt verhindern die Fällung der Magnesia ähnlich den Ammoniaksalzen. Phosphorsaures Natron bringt jedoch in einer solchen Auflösung einen voluminösen Niederschlag hervor,

der aber nach einigem Stehen krystallinisch wird. Das Salz ist bei weitem löslicher als das entsprechende Ammoniaksalz. Diese Verbindung ist von sehr geringer Beständigkeit, denn sie verliert schon über Schwefelsäure sämtliches Wasser und einen Theil des Aethylamins*), während bei 100° noch ein Theil des letztern entweicht, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Ueber Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert bei 100° 18,22 p. C. und hinterlässt beim Glühen 72,46 p. C. $\dot{M}g_2\ddot{P}$.

0,353 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,291 $\dot{M}g_2\ddot{P}$, oder die über Schwefelsäure getrocknete enthielt 67,51 p. C. $\dot{M}g_2\ddot{P}$.

	Berechnet.
$\dot{M}g_2\ddot{P}$	= 67,48
$4C_7H_9N\dot{H}$	= 32,52
	100,00

0,270 Grm. zwischen Papier getrocknete Substanz verliert bei 100° = 0,975 = 36,11 p. C., bei 120° 39,82 p. C. und hinterlässt 44,63 p. C. $\dot{M}g_2\ddot{P}$.

Diesem entspricht $4C_7H_9N\dot{H} = 21,49$ p. C., es bleibt dann für Wasser der Rest = 33,88 p. C., d. i. etwas weniger als 10 At. \dot{H} . Die Krystalle verlieren ausserordentlich leicht Aethylamin, denn bei der Bestimmung mit Platinchlorid wurde immer zu wenig gefunden.

Die Formel: $\dot{M}g_2 4C_7H_9N\ddot{P} + 10\dot{H}$ stimmt noch am besten mit den gefundenen Werthen überein nach folgender Zusammenstellung:

	Berechnet.	Gefunden.
$\dot{M}g_2\ddot{P}$	43,62	44,63
$4C_7H_9N\dot{H}$	} 55,38	
10 At. \dot{H}		

Aus einer neutralen Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, phosphorsaurem Natron und schwefelsaurem

*) Analog dem entsprechenden Ammoniaksalz. Gmelin, Handb. 5. Aufl. II, p. 224.

Aethylamin scheiden sich Prismen aus, die aber schon in der Flüssigkeit undurchsichtig werden und sich nicht wieder auflösen.

Aethylamin-Alaun.

T. v. Alth*) hat schon früher einen Methylamin- und einen Aethylamin-Alaun dargestellt. Bei der Wiederholung dieser Versuche wurde mit der grössten Sorgfalt die Reinheit des dazu verwandten Aethylamins vorher festgestellt, welches hierbei um so nothwendiger ist, als der Thonerdegehalt des Aethylamin-Alauns von dem des Ammoniak-Alauns wenig abweicht.

Die Krystalle waren sehr schöne Oktaëder und ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

	I.	II.	III.
	p. C.	p. C.	p. C.
$\bar{\text{Al}}$	11,66	11,18	9,86
$\bar{\text{S}}$	33,92		

Der Aethylamin-Alaun enthält:

10,6 p. C. $\bar{\text{Al}}$ und 32,98 p. C. $\bar{\text{S}}$.

Der Ammoniak-Alaun enthält:

11, 34 p. C. $\bar{\text{Al}}$ und 35,29 p. C. $\bar{\text{S}}$.

Bei diesen Arbeiten wurde ebenfalls die Angabe v. Alth's bestätigt, dass der Aethylamin-Alaun zuweilen Prismen bildet, die beim Umkrystallisiren wieder in Oktaëder übergeführt werden können. Zuweilen wurden nämlich ausgezeichnete Prismen erhalten, die aber nicht der Analyse unterworfen werden konnten, weil sie zu innig mit kleinen Oktaëdern untermengt waren. Durch Auflösen und Abdampfen gingen dieselben stets wieder in Oktaëder über.

Molybdänsaures Aethylamin.

Molybdänsäure löst sich leicht in Aethylamin auf. Beim Verdunsten über Chlorcalcium setzen sich weisse Schuppen ab, die beim Eintrocknen rothbraun werden und endlich beim Liegen gleichmässig eine braune Farbe an-

*) Annalen der Chem. u. Pharm. T. XCI, p. 170.

nehmen. Die Molybdänsäure wurde in denselben theils als Mo theils dadurch bestimmt, dass sie mit einer gewogenen Menge Bleioxyd geglüht und der Rückstand wieder mit Salpetersäure oxydirt wurde. Das Aethylamin wurde durch Platinchlorid bestimmt. Die Krystalle verlieren fortwährend Aethylamin unter Bildung eines noch sauren Salzes, wesshalb die gefundene Menge der Basis auch zu niedrig ausgefallen ist.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
2Mo	72,23	72,22	73,03
4C7H ₁₁ NH ₂	27,77	22,77	—

Phosphor-molybdänsaures Aethylamin.

Das früher von mir angegebene Reagens auf Ammoniak*) nämlich Phosphormolybdänsäure bringt auch in Aethylaminlösungen einen gelben Niederschlag hervor. Derselbe ist aber heller gefärbt und von flockiger käsiger Beschaffenheit. Er ist in Wasser, Säuren und in Salzlösungen löslicher als der entsprechende Ammoniakniederschlag, übrigens aber amorph. Die andern flüchtigen Basen, so wie viele Alkaloide verhalten sich ähnlich, worüber die Arbeiten fortgesetzt und demnächst weitere Mittheilungen gemacht werden.

Obgleich nun nach allen Erfahrungen das Aethylamin mit dem Ammoniak eine sehr grosse Analogie hat, so weicht es doch in vielen Beziehungen davon ab. Besonders findet diese Abweichung in seinem Verhalten gegen Quecksilberchlorid statt.

Wird Quecksilberlösung so durch Aethylamin gefällt, dass erstere im Ueberschuss ist, so fällt ein weisser Niederschlag, der nicht vollständig ausgewaschen werden kann, da sich fortwährend Quecksilber löst. Durch die Analyse wurde gefunden:

75,03	p. C.	Hg
15,21	„	Cl

*) Dies. Journ. Bd. LVI, p. 302.

Ausserdem ist in demselben Aethylamin und Sauerstoff enthalten. Am wahrscheinlichsten ist er nach dieser Formel zusammengesetzt: $4\text{HgCl} + \text{HgNH}(4\text{C}5\text{H}) + 2\text{Hg}$ denn:

	Berechnet.	Gefunden.
7Hg	= 75,06	75,03
4Cl	= 15,18	15,21

Wendet man bei der Darstellung des Niederschlags Aethylamin im Ueberschuss an, so wird ein anderes Produkt erhalten. Tröpfelt man nämlich Quecksilberchlorid in Aethylamin, so erhält man einen gelblichen Niederschlag, der durch das Hinzutröpfeln von mehr Chlorid weiss, aber dann durch Umrühren wieder gelb wird. Dieser Niederschlag ist flockig, in Wasser unlöslich, daher leicht auszuwaschen. In Säure ist derselbe schwer, am leichtesten noch in Chlorwasserstoffsäure löslich, wird jedoch im äussern Ansehn von jeder Säure verändert. Mit Kali entwickelt sich kein Aethylamin, die Farbe wird jedoch braungelb. In diesem Niederschlag wurden gefunden:

Hg	85,65
Cl	8,52
C	1,38
H	0,34
N	0,80
O	3,31

Aus diesen Zahlen lässt sich keine Formel mit einiger Sicherheit entwickeln.

Biäthylamin und Triäthylamin lieferten mit Quecksilberchlorid ähnliche Niederschläge von entsprechender procentischer Zusammensetzung, aus welcher sich jedoch ebenso wenig als bei der vorhergehenden Verbindung eine rationelle Formel feststellen lässt, da wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Verbindungen gefällt wird.

Das nicht flüchtige Teträthylammoniumoxyd verhielt sich gegen Quecksilberchlorid ganz verschieden, indem reines Oxyd, oder, wenn das Alkali Kohlensäure enthielt, ein Gemenge von Oxyd und Chlorid, in einem Falle $\text{HgCl} + 3\text{Hg}$ gefällt wird.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass bei den zahlreichen bei dieser Arbeit unternommenen Elementar-Analysen Pfropfen von Cautschuk mit sehr gutem Erfolg an-

gewandt wurden. Dieselben werden aus durchbohrten Cylindern von vulkanisirtem Cautschuk angefertigt, sie sind sehr dauerhaft, schliessen vollkommen luft- und wasserdicht und haben keine hygroskopische Oberfläche.

XXIX.

Ueber Rubian und dessen Zersetzungsprodukte.

Von

Edw. Schunck.

(Dritter Theil.)

(Chem. Gaz. Septbr. 1855. No. 310, p. 357.)

(Fortsetzung von Bd. LIX, p. 488.)

Ausser den in den frühern Mittheilungen erwähnten Zersetzungsprodukten des Rubians durch Säuren oder Alkalien giebt es noch andere intermediäre, welche ihre Bildung theilweise der Mitwirkung des Sauerstoffs verdanken.

Wenn wässrige Rubianlösung mit Alkalien, alkalischen Erden oder zweifach-kohlensauren Erden und Luft in Berührung ist, so bilden sich unter Aufnahme von Sauerstoff drei bestimmte Verbindungen: *Rubianinsäure*, *Rubidehydran* und *Rubihydran*, ausserdem ein wenig Essigsäure, bisweilen auch Rubiadin und Zucker in geringen Mengen. Das Bleioxyd ist im Stande, dieselbe Zersetzung des Rubians zu bewerkstelligen, und daher mussten die von Kuhlmann und Berzelius für die Bereitung des Xanthins und von Rochleder für die Darstellung der Rubierythrinssäure vorgeschlagenen Methoden ein mit Zersetzungsprodukten des Rubians behaftetes Produkt liefern.

Die *Rubianinsäure* ist löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether; sie krystallisirt in gelben seidenglänzen-