andere organische Metallverbindungen, auſer Stibäthyl, vorlag, waren die folgenden Sätze aus Löwig's und Schweitzer's Abhandlungen: „Es unterliegt keinem Zweifel, daß auch Methyl und Amyl auf gleiche Weiſe mit Antimon verbunden werden können“ *). „Zum Schluſſe bemerken wir noch, daß wir auch eine Verbindung von Wiſmuth mit Aethyl dargeſtellt haben; man erhält ſie ſehr leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Wiſmuthkalium“ **). Nach dem, was mir vorlag, gab ich redlich an, was ich zur Zeit der Abfaſſung meiner Abhandlung über organische Metallverbindungen wußte.

Der Ausdruck „In der neuſten Zeit“ kommt in meiner Abhandlung nicht vor; „in neuerer Zeit“ ſind die gebrauchten Worte und in dem englischen Manuscript hatte ich „more recently“ geſetzt, was vielleicht beſſer durch „ſpäter“ wiedergegeben worden wäre.

Ich habe hier verſucht, den Sachverhalt in dieſer Streitfrage möglichſt kurz und klar darzulegen, und beendige die Beſprechung eines Gegenſtandes, zu deſſen Erörterung ich ganz meiner eigenen Neigung entgegen gezwungen worden bin.

Ueber organische Verbindungen, welche Metalle enthalten;

von *Demselben*.

Dritte Abhandlung: Ueber eine neue Reihe ſtickſtoff- haltiger organiſcher Säuren.

(Geleſen vor der Royal Society zu London am 19. Juni 1856.)

Während des raſchen Vorſchreitens der organiſchen Chemie im Verlauf der letzten fünfzehn Jahre hat wohl keine

*) Annalen der Chemie und Pharmacie LXXV, 326.

**) Daſelbſt LXXV, 355.

allgemeinere Betrachtungsweise in so ausgedehnter Weise zur Entwicklung jenes Zweigs der Wissenschaft beigetragen, wie die Lehre von der Substitution. Der Werth dieser Lehre tritt noch in erhöhtem Mafse hervor, wenn man bedenkt, dafs die Chemiker bis vor Kurzem die Folgerungen aus jener Lehre nur in Einer Richtung bearbeiten konnten. Die eigenthümlichen Eigenschaften des Chlors lassen die Substitution eines electropositiven Bestandtheils durch jenes Element in Allgemeinen mit wenig oder gar keinen Schwierigkeiten verbunden sein, und auch die Substitution anderer electronegativer Elemente an die Stelle von electropositiven in organischen Verbindungen bietet keine unübersteiglichen Hindernisse. Aber Substitution in der umgekehrten Richtung ist bis jetzt in verhältnifsmäfsig nur wenig Fällen mit Erfolg ausgeführt worden, wegen Mangels an einem Körper, welcher in dieser Richtung Ersetzung mit gleicher Energie bewirke, wie das Chlor in der entgegengesetzten. Ein solcher Körper bietet sich nun in dem Zinkmethyl und den Homologen desselben — Substanzen, welche in Folge ihrer intensiven Affinitäten und ihres eigenthümlichen Verhaltens in einem eminenten Grade das Vermögen besitzen, electronegative Elemente aus Verbindungen zu eliminiren und an ihre Stelle Methyl, Aethyl u. s. w. zu substituiren. Die Einwirkung des Zinkmethyls auf Wasser :

läfst sich als der Typus dieser Einwirkungen betrachten, welche ein weites und ganz neues Feld von Untersuchungen eröffnen, dessen Bearbeitung nothwendig zu wichtigen Resultaten führen mufs. Unter den Einwirkungen von dieser Art, welche die interessantesten Resultate versprechen, sind die auf die Chlor- und Sauerstoff-haltigen Substitutionsproducte, die sich von den Aethern und organischen Säuren ableiten;

vermittelst dieser Einwirkungen dürfte sich von den niedrigeren Gliedern einer homologen Reihe zu den höheren aufsteigen und wohl selbst die Darstellung einiger solcher Glieder aus dem unorganischen Typus erwarten lassen — eine Erwartung, deren Realisirung wohl nicht mehr weit entfernt ist. Anstatt indess sofort meine Untersuchungen in dieser Richtung auszudehnen, beschloß ich, zuerst mich auf das Studium der Einwirkungen zu beschränken, welche die genannten zinkhaltigen organischen Verbindungen auf unorganische ausüben.

In einer früheren Abhandlung *) versuchte ich, einen allgemeineren Ueberblick über die rationelle Constitution aller damals bekannten metallhaltigen organischen Verbindungen zu geben, indem ich zeigte, daß sie alle eine ähnliche Molecularconstitution haben wie die unorganischen Verbindungen ihrer respectiven Metalle. Die einzige Verbindung, welche damals mit dieser Betrachtungsweise nicht in Einklang zu bringen war, war Löwig's s. g. Aethostibylsäure (Aethylstibylsäure); die für dieselbe angegebene Formel $\text{SbC}_4\text{H}_5\text{O}_3$ betrachtete ich als wahrscheinlich irrig **), und in der That hat Löwig seitdem gefunden, daß dieß der Fall ist; er legt jetzt dieser Verbindung die Formel $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_5)_3\text{O}_2, 2 \text{SbO}_3$ bei, welche vollkommen mit der von mir aufgestellten Betrachtungsweise in Einklang steht. Die neueren Untersuchungen von Merck ***) über die Stibäthylverbindungen beweisen — obgleich sie die Existenz einiger neuen Verbindungen dieses Radicals wahrscheinlich machen — doch keineswegs die Nichtexistenz der von Löwig ursprünglich beschriebenen Verbindungen. Was diejenigen Stannäthylverbindungen betrifft, welche seit-

*) Diese Annalen LXXXV, 364.

**) Dasselbst LXXXV, 371.

***) J. pr. Chem. LXVI, 56; diese Annalen XCVII, 329.

dem entdeckt wurden, so entsprechen mehrere geradezu den bekannten Oxydationsstufen des Zinns, und die andern lassen sich auch mit meiner Betrachtungsweise in Einklang bringen, wenn wir die Existenz polymerer Zustände der Zinnsäure berücksichtigen. Doch bin ich der Ansicht, daß die Formeln und selbst die Existenz einiger complicirter Stannäthylverbindungen erst noch bestätigt werden müssen, bevor man eine allgemeinere Theorie der metallhaltigen organischen Verbindungen damit unterstützen oder bekämpfen kann.

Indem ich nun mich von der erwähnten Betrachtungsweise für diese Verbindungen leiten liefs, zeigte ich in einer früheren Abhandlung *), daß wahrscheinlich den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs entsprechende organische Verbindungen existiren, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Sauerstoff durch ein organisches Radical ersetzt sind. So sollte z. B. die Salpetersäure durch Substitution von Methyl folgende Verbindungen ergeben :

unter welchen die vierte bereits als Tetramethylammonium-Oxyd bekannt ist. Meine Versuche, diese abgeleiteten Verbindungen aus den Sauerstoffverbindungen darzustellen, haben sich bis jetzt auf das Stickoxyd beschränkt, in welchem Sauerstoff durch Aethyl zu ersetzen mir in der im Folgenden angegebenen Art gelungen ist.

Einwirkung des Zinkäthyls auf Stickoxyd.

Wird eine kleine Menge Zinkäthyl, entweder im reinen Zustand oder in Aether gelöst, zu trockenem Stickoxydgas gebracht, das über Quecksilber abgesperrt ist, so wird das

*) Diese Annalen LXXXV, 372.

Stickoxydgas langsam aber vollständig in großer Menge absorbiert, ohne daß sich ein anderes Gas bildet. Die Absorption läßt sich durch Schütteln etwas beschleunigen, geht indess auch dann nur langsam vor sich. Nach einem bis vier Tagen beginnt die Bildung großer rhombischer Krystalle, deren Zahl wächst, bis zuletzt die ganze Flüssigkeit fest wird. Um diese Krystalle in größerer Menge darzustellen, wurde etwa eine Unze Zinkäthyl, in einem gleichen Volum wasserfreien Aethers gelöst, in ein Glasgefäß mit flachem Boden gebracht und aus einem Gasometer Stickoxydgas zutreten gelassen, das durch Hindurchleiten durch eine lange Reihe mit concentrirter Schwefelsäure gefüllter Kugelhöhen vollständig getrocknet und auch von jeder Spur von salpetriger Säure, die durch etwa eingedrungene atmosphärische Luft gebildet sein konnte, befreit war. Das Gas wurde in das Glasgefäß mittelst einer Röhre geleitet, welche gerade unter dem das Gefäß verschließenden Kork endigte; zum Zweck des Ausströmens des Gases aus dem Gefäße ging durch den Kork noch eine zweite Röhre, welche innen nahe über der Oberfläche der Flüssigkeit endigte und außen in ein Haarröhrchen ausgezogen war, das sich leicht nach Belieben mittelst des Löthrohres zuschmelzen und wieder öffnen liefs. Stickoxydgas, welches aus Kupferspähen und Salpetersäure dargestellt ist, enthält stets eine ansehnliche Menge Stickoxydulgas, und es war deshalb von Zeit zu Zeit nöthig, einen Strom des Gases durch das Glasgefäß streichen zu lassen, um zu verhindern, daß die Absorption durch das sich ansammelnde Stickoxydulgas geschwächt oder unterbrochen werde. In den Zwischenzeiten war die Capillarröhre geschlossen und das Gas trat aus dem Gasometer nur in dem Maße, als Absorption statt hatte, in das Glasgefäß. Bei diesem Verfahren verflossen, obgleich der Apparat Tag und Nacht functionirte, sechs Wochen, bevor die Absorption

vollendet war. Bei einem anderen Versuche, wo die Absorption an jedem Tage durch mehrstündiges heftiges Schütteln der Flüssigkeit befördert wurde, war das Zinkäthyl nach etwa vierzehn Tagen mit Gas gesättigt. Es lag klar vor, daß sich dieses Verfahren wenig dazu eignete, beträchtlichere Mengen der neuen Verbindung darzustellen, und ich mußte deshalb auf weitere Mittel, die Absorption zu befördern, bedacht sein. Fig. 9 der Tafel I giebt eine Darstellung von dem zu diesem Zweck angewendeten Apparate, welchen ich, da er sich auch bei anderen ähnlichen Versuchen mit wenig löslichen Gasen nützlich erweisen dürfte, etwas ausführlicher beschreiben will. *A* ist ein kupferner Digestor, ähnlich dem, welchen ich für die Darstellung von Zinkäthyl beschrieben habe *). In die Oeffnung *b* ist der Hahn *c* eingeschraubt, an welchen nach Belieben die aus Kanonenmetall verfertigte, 12 Zoll Länge und 0,7 Zoll im Durchmesser habende Condensationspumpe *D* angeschraubt werden kann. In ihr bewegt sich ein massiver, $1\frac{3}{4}$ Zoll langer stählerner Kolben luftdicht; die Kolbenstange geht durch die Stopfbüchse *f* hindurch. Die Condensationspumpe schöpft das Gas durch den Ansatz *e*, an welchen ein biegsames Rohr befestigt ist. Wenn der Hahn *c* geschlossen ist, bringt das Aufheben des Kolbens einen leeren Raum hervor, der sich mit Gas füllt, sobald der Kolben über die Oeffnung des Ansatzes *e* gestiegen ist. Zwischen *e* und *f* ist die innere Fläche des Pumpencylinders mit Rinnen, die der Axe des Cylinders parallel sind, versehen, um jede Compression des Gases über dem Kolben zu verhindern, wenn er bis zu *f* in die Höhe gezogen wird. Stößt man den Kolben nieder und öffnet den Hahn *c*, so muß das in der Pumpe zwischen *e* und *c* enthaltene Gas in den Raum *A* getrieben werden. Durch öftere Wieder-

*) Diese Annalen XCV, 31.

holung dieser Manipulationen läßt sich leicht durch Einen Experimentator das Gas bis zu einem Druck von 20 Atmosphären in *A* zusammendrücken; diesem Grad der Verdichtung entspricht ein Druck von etwa 114 Pfund auf den Kolben.

Bei jeder Operation mittelst dieses Apparats wurden etwa 3 Unzen Zinkäthyl in ätherischer Lösung in den kupfernen Cylinder *A* gebracht, und wenn die Condensationspumpe angeschraubt war, wurde trockenes Stickoxydgas bis zu einem Druck von etwa 20 Atmosphären eingepumpt und der Cylinder *A* während 2 bis 3 Minuten durch Hin- und Herrollen oder in anderer Art heftig geschüttelt, wo sich der Druck innerhalb *A* alsbald auf 3 bis 4 Atmosphären verringerte. Wenn das Einpumpen von Gas und das Schütteln in dieser Weise 5- bis 6mal wiederholt war, wurde der kupferne Cylinder so heifs, dafs er während einiger Minuten durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt werden mußte. In dieser Periode der Operation ist es auch rathsam, das in *A* noch rückständige Gas entweichen zu lassen; es besteht hauptsächlich aus Stickoxydul und Aethylwasserstoff, welches letztere von einer Zersetzung des Zinkäthyls durch eine Spur mit dem Stickoxydgas eingeführten Wasserdampfs herrührt. Durch 6- bis 8maliges Wiederholen der angegebenen Reihe von Manipulationen wird das Zinkäthyl mit Stickoxyd gesättigt und die Operation ist beendet. Will man die entstehende krystallinische Verbindung vollkommen rein erhalten, so bringt man das Zinkäthyl besser in ein weites, oben offenes und in *A* befestigtes Glasrohr; aber in diesem Falle darf man nur mit Vorsicht und mäfsig schütteln, und die Absorption geht deshalb langsamer vor sich und braucht 2 bis 3 Tage zu ihrer Vollendung. Doch ist es nur selten nöthig, diese Abänderung in dem Verfahren anzuwenden.

Ist eine Operation in der oben angegebenen Weise unter Anwendung eines Glasrohrs ausgeführt und beendet, so besteht der Inhalt des Rohrs aus einer Masse farbloser, mit einer ätherischen Flüssigkeit bedeckter Krystalle. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und die Krystalle wurden durch Eintauchen des Rohrs in ein auf etwa 90° C. erwärmtes Wasserbad und Hindurchleiten eines Stroms von trockener Kohlensäure von Aether befreit. Die so erhaltene krystallinische Masse zog den Sauerstoff aus der Luft mit solcher Begierde an, daß sie in Flamme gerieth, wenn eine irgend erhebliche Menge derselben der Luft frei dargeboten wurde. Auch durch Wasser wurde sie augenblicklich zersetzt. Sie wurde deshalb sofort in kleine Glasröhren gebracht, die so gleich zugeschmolzen wurden.

Bei der Analyse gaben diese Krystalle folgende Resultate.

- I. 0,6476 Grm. gaben mit Kupferoxyd und dann mit Sauerstoff unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln verbrannt 0,6101 Grm. Kohlensäure und 0,3084 Grm. Wasser.
- II. 0,6110 Grm. gaben 0,5836 Grm. Kohlensäure und 0,2909 Grm. Wasser.
- III. 0,4988 Grm. gaben 0,4588 Grm. Kohlensäure und 0,2413 Grm. Wasser.
- IV. 0,8892 Grm. gaben, zuerst mit Wasser und dann mit kochender Salpetersäure behandelt, bei nachherigem Glühen 0,3940 Grm. Zinkoxyd.
- V. 0,4179 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,1837 Grm. Zinkoxyd.
- VI. 0,5900 Grm. gaben 0,2585 Grm. Zinkoxyd.
- VII. 0,1155 Grm. gaben nach Simpson's Methode 52,5 CC. trockenes Stickgas bei 9,2° C. und unter 210,3^{mm}

Druck, entsprechend 14,04 CC. bei 0° und unter 760^{mm}
Druck, oder 0,0177 Grm. Stickstoff*).

- VIII. 0,3964 Grm. gaben bei gleichem Verfahren 88,8 CC.
trockenes Stickgas bei 10,0° C. und unter 412,4^{mm}
Druck, entsprechend 46,19 CC. bei 0° und unter 760^{mm}
Druck, oder 0,05834 Grm. Stickstoff.

*) Bedeutende Schwierigkeiten ergaben sich zuerst bei den Versuchen, den Stickstoffgehalt dieser und der folgenden Verbindungen zu bestimmen. Will und Varrentrapp's Methode war hier nicht anwendbar, da sich nach ihr manchmal nur die Hälfte des ganzen Stickstoffgehalts zu Ammoniak umwandeln liefs. Bunsen's Verfahren ergab gleichfalls schwankende Resultate, wegen der Bildung von etwas kohlensaurem Zinkoxyd, das eine sehr hohe Temperatur nöthig hat um vollständig zersetzt zu werden. Simpson's Methode der absoluten Stickstoffbestimmung gab sehr genaue Resultate ohne die Anwendung von Quecksilberoxyd, aber ich fand es unmöglich, zu verhindern, dafs sich in dem frei werdenden Gas eine erhebliche Menge Stickoxydgas fand. Auch wenn das Gas über eine 12 Zoll lange Schichte eines stark glühenden Gemenges von Kupferspähen und aus Oxyd reducirtem Kupfer hingestrichen war, enthielt das Gas noch 10,9 pC. Stickoxyd. Es mußte deshalb das Volum des letzteren Gases mittelst einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bestimmt und die Hälfte dieses Volums von der ganzen Menge des erhaltenen Gases abgezogen werden, um das Volum des Stickgases richtig zu erhalten. Die Anwesenheit von Stickoxydulgas würde die Genauigkeit des Resultats nicht beeinträchtigen, da dieses Gas von einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul nicht absorbiert wird und es genau ein dem seinigen gleiches Volum Stickgas in sich enthält. Nimmt man hierauf Rücksicht, so giebt Simpson's Methode der absoluten Stickstoffbestimmung nicht nur sehr genaue Resultate, sondern sie läfst sich auch in viel kürzerer Zeit als irgend eine der andern Methoden ausführen, wenn man sie in Verbindung mit dem zu Gasanalysen dienenden Apparat anwendet, dessen ich mich stets bei eudiometrischen Versuchen bediene (vgl. diese Annalen LXXXVIII, 82). Die Absorptionsröhre, welche eine Schichte concentrirter Aetzkalklösung enthält, wird dann angewendet um die Verbrennungsproducte aufzufangen, und die Bestimmung, wieviel Stickgas und wieviel Stickoxydgas darin enthalten sind, läfst sich dann mittelst dieses Apparats in wenigen Minuten ausführen.

IX. 0,3712 Grm. gaben 84,0 CC. trockenes Stickgas bei 15° C. und unter 411,8^{mm} Druck, entsprechend 43,02 CC. bei 0° und unter 760^{mm} Druck, oder 0,05410 Grm. Stickstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_5ZnNO_2$, wie sich aus folgender Vergleichung ergibt :

berechnet		gefunden								
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C, 24	26,22	25,69	26,05	25,09	—	—	—	—	—	—
H, 5	5,46	5,29	5,29	5,38	—	—	—	—	—	—
N 14	15,30	—	—	—	—	—	—	15,32	14,72	14,63
Zn 32,52	35,53	—	—	—	35,63	35,28	35,16	—	—	—
O, 16	17,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	100,00.									

Die bei diesen Analysen angewendete Substanz war in verschiedenen Operationen dargestellt. Die für die Analysen III und IV verwendete Substanz war in erheblichem Grade oxydirenden Einflüssen unterworfen gewesen, da sie vor dem Abwägen fein gepulvert worden war; es erklärt sich hieraus der zu kleine Gehalt an Kohlenstoff. — Diese analytischen Resultate beweisen, daß der neue Körper durch die Vereinigung von gleichviel Äquivalenten Zinkäthyl und Stickoxyd entsteht, aber Betrachtungen, welche ich weiter unten darlegen werde, führen dahin, die eben angegebene Formel zu verdoppeln, und ich werde zeigen, daß dieser Körper eine Verbindung von Zinkäthyl mit dem Zinksalz einer neuen Säure ist, die ich als *Dinitroäthylsäure* zu bezeichnen vorschlage. Die Formel des Körpers ist demgemäß

die Bildung desselben aus Zinkäthyl und Stickoxyd geht vor sich entsprechend der Gleichung :

Die Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl scheidet sich aus ihrer Lösung in Aether in großen

farblosen durchsichtigen rhombischen Krystallen ab, welche bei Zutritt der Luft durch Bildung eines Oxydationsproducts augenblicklich matt werden. Diese Krystalle sind in wasserfreiem Aether in ziemlicher Menge und ohne Zersetzung löslich, aber sie werden durch wasserfreien Alkohol und durch Wasser augenblicklich zersetzt. Bei allmählichem Erhitzen in einem Oelbad schmilzt die Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl bei 100° C., schäumt auf und beginnt langsam Gas zu entwickeln. Bei 180° C. wird die Farbe dunkler und eine geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit destillirt über, welche durchdringend riecht, frei von Zinkäthyl ist und sehr stark alkalisch reagirt. Diese Flüssigkeit gab nach der Neutralisation mit Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallinisches Platindoppelsalz, welches indessen in zu geringer Menge erhalten wurde, als dafs sich seine Zusammensetzung hätte bestimmen lassen. Zwischen 180 und 190° entwickelte die Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl lebhaft Gas; der Versuch wurde dann unterbrochen. Das Gas bestand aus 18,4 pC. Kohlensäure, 23,66 pC. ölbildendem Gas und 57,94 pC. eines Gemenges von Aethylwasserstoff, Stickstoff und Stickoxydul.

Mit Wasser zusammengebracht wird die Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl augenblicklich unter lebhaftem Aufbrausen zersetzt. Eine beträchtliche Menge eines entzündbaren Gases entwickelt sich und eine weifse flockige Substanz wird gebildet. Bei Beendigung dieser Einwirkung löst sich die letztere Substanz fast vollständig auf, unter Bildung einer opalescirenden milchigen Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagirt und eigenthümlich bitter schmeckt.

Um die Natur des bei dieser Einwirkung entwickelten Gases mit Genauigkeit festzustellen, wurden einige Krystalle der Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl in

eine umgestürzte mit Quecksilber gefüllte Glocke gebracht, und dann eine kleine Menge Wasser zutreten gelassen. Das auf diese Art über Quecksilber aufgesammelte Gas besaß einen ätherartigen Geruch, brannte mit schwach leuchtender Flamme, und war in einem gleichen Volum Alkohol vollständig löslich. Es reagierte neutral und erlitt keine Veränderung, als es nach einander mit einer Lösung von Aetzkali und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde.

Eine Bestimmung des spec. Gewichts ergab folgende Resultate :

Temperatur des Zimmers	7,7° C.
Barometerstand	761,3 ^{mm}
Höhe der inneren Quecksilbersäule	6,5 „
Gewicht des Glasballons mit dem Gas	31,2294 Grm.
Temperatur bei dieser Wägung	10,7°
Gewicht des Glasballons mit trockener Luft	31,2199 Grm.
Temperatur bei dieser Wägung	11,0°
Räumlichkeit des Glasballons	141,0 CC.

Aus diesen Daten ergibt sich das spec. Gewicht des Gases zu 1,0515.

Bei der eudiometrischen Untersuchung wurden folgende Resultate erhalten :

I.

		Temp.
Druck des angewendeten Gases (trocken)	200,9 ^{mm}	3,6°
Druck nach der Einwirkung rauchender Schwefelsäure (trocken)	200,9	3,6

II.

Druck des angewendeten Gases (trocken)	20,0	3,5
Druck nach Zusatz von Sauerstoff (trocken)	267,6	3,5
Druck nach dem Verpuffen (trocken)	217,9	3,5
Druck nach der Absorption der Kohlensäure (trocken)	177,7	3,5
Druck nach Zusatz von Wasserstoff (trocken)	845,6	3,5
Druck nach dem Verpuffen	312,2	3,5

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das Gas weder Stickstoff noch ein Glied aus der Reihe des ölbildenden Gases enthält; ferner, daß 1 Volum des brennbaren Gases fast

genau $3\frac{1}{2}$ Volume Sauerstoff zur Verbrennung brauchte und damit 2 Volume Kohlensäure bildete, wie folgende Zusammenstellung beweist :

Brennbares Gas	Verzehrter Sauerstoff	Gebildete Kohlensäure
20,0 Vol.	69,9 Vol.	40,2 Vol.
1	3,495	2,01

Diese Verhältnisse sind genau die bei der Verbrennung des Aethylwasserstoffs stattfindenden, denn 1 Volum des letzteren Gases verzehrt $3\frac{1}{2}$ Volume Sauerstoff und bildet 2 Volume Kohlensäure. Dieses Resultat findet weitere Bestätigung in der angeführten Bestimmung des spec. Gewichts, denn das theoretische spec. Gewicht des Aethylwasserstoffs ist 1,03652, was mit der oben durch den Versuch erhaltenen Zahl sehr nahe übereinstimmt.

Als in die bei der Zersetzung der Verbindung von dinitro-äthylsaurem Zink und Zinkäthyl durch Wasser erhaltene milchige Flüssigkeit ein Strom von Kohlensäure eingeleitet wurde, entstand ein reichlicher Niederschlag von kohlensau-rem Zink, das frei von organischer Substanz war. Die Flüssigkeit wurde nun zum Sieden erhitzt und filtrirt. Das Filtrat gab, nachdem es im Wasserbad fast bis zur Trockne eingedampft war, eine weiße strahlig-krystallinische Masse, die nach dem Pulvern, Pressen zwischen Fließpapier und Trocknen über Schwefelsäure mit folgenden Resultaten analysirt wurde :

- I. 0,9042 Grm. verloren in einem Strom von trockener Luft, erst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei 100° (bei welcher Temperatur die Substanz schmolz), 0,0360 Grm. Wasser.
- II. 0,2843 Grm. gaben, unter den gewöhnlichen Vorsichts-maßregeln mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1963 Grm. Kohlensäure und 0,1180 Grm. Wasser.
- III. 0,3540 Grm. gaben 0,2410 Grm. Kohlensäure und 0,1518 Grm. Wasser.

IV. 0,2785 Grm. gaben nach dem Lösen in Wasser, Behandeln mit Salpetersäure und nachherigem Glühen 0,0910 Grm. Zinkoxyd.

V. 0,3074 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,0975 Grm. Zinkoxyd.

VI. 0,2577 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,0825 Grm. Zinnoxid.

VII. Eine nach Bunsen's Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate :

		Temp.
Druck des Gasgemenges (trocken)	. . . 184,2 ^{mm}	13,7°
Druck nach Absorption der Kohlensäure		
(trocken)	 65,0 „	13,7

Das atomistische Verhältniß des Kohlenstoffs zum Stickstoff ist somit :

$$C : N = 119,2 : 65 = 2 : 1,09.$$

VIII. 2,1023 Grm. verloren bei dem Trocknen bei 100°, bis das Gewicht constant geworden war, 0,0788 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

berechnet			gefunden						
			II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C ₈	48	19,04	18,83	18,57	—	—	—	—	
H ₁₁	11	4,36	4,61	4,76	—	—	—	—	
N ₄	56	22,22	—	—	—	—	—	—	23,78
Zn ₂	65,04	25,81	—	—	26,23	25,46	25,69	—	
O ₉	72	28,57	—	—	—	—	—	—	
	252,04	100,00.							

Hiernach besteht die Einwirkung von Wasser auf die Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl in der Umwandlung des Zinkäthyls zu Zinkoxyd und Aethylwasserstoff, entsprechend der Gleichung :

Das neutrale dinitroäthylsaure Zink, welches auf diese Weise frei wird, verbindet sich aber sogleich mit einem zweiten Aequivalent Zinkoxyd, um das basische Salz $\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Zn} + \text{ZnO}$ zu bilden, welches durch Kohlensäure zu dem neutralen Salz und kohlensaurem Zink zersetzt wird.

Die analytischen Bestimmungen I und VIII beweisen, daß das dinitroäthylsaure Zink mit $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser verbunden krystallisirt, welches bei 100° ausgetrieben wird. Der bei diesen Bestimmungen gefundene Gewichtsverlust betrug 3,98 und 3,75 pC., während die theoretische Zahl 3,57 ist.

Um die Art, wie die Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl in dinitroäthylsaures Zink übergeht, außer allen Zweifel zu setzen, wurde eine bekannte Menge der ersteren Verbindung mit Wasser behandelt, und die Menge des durch Kohlensäure abscheidbaren Zinks und die des gelöst bleibenden besonders bestimmt. Folgende Zahlen wurden hierbei erhalten. 0,5654 Grm. der Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl gaben bei der Behandlung mit Kohlensäure eine Quantität kohlensauren Zinks, die bei dem Glühen 0,1204 Grm. Zinkoxyd hinterließ; das Filtrat gab nach dem Fällen mit kohlensaurem Natron 0,1148 Grm. Zinkoxyd. Diese Zahlen entsprechen 21,30 pC. durch Kohlensäure ausgefällten und 20,35 pC. in Lösung gebliebenen Zinkoxyds; sie stimmen sehr nahe unter sich überein und weichen von der für beide Fälle sich theoretisch berechnenden Menge (22,14 pC.) nicht mehr ab, als sich im Voraus erwarten ließ, da die angewendete Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl schon vor der Wägung theilweiser Oxydation unterlegen hatte.

Dinitroäthylsaures Zink bildet sich auch bei directer Oxydation der Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl in einem Strom von trockener Luft, indem zugleich Aethyloxyd-Zinkoxyd entsteht; daß die Oxydation beendigt

ist, erkennt man daran, daß das Product in Berührung mit Wasser nicht mehr aufbraust. Den Vorgang verdeutlicht die Gleichung :

Bei der Behandlung dieses Products mit Wasser bilden sich Alkohol und basisches dinitroäthylsaurcs Zink :

Nach Ausfällung des Einen Aequivalents Basis durch Kohlensäure wurde die filtrirte Lösung des neutralen Salzes zur Krystallisation abgedampft und die Krystalle während einiger Zeit auf 100° erhitzt; bei dieser Temperatur schmolzen sie und erstarrten dann beim Abkühlen zu einer gummiartigen Masse, welche den nachstehenden Analysen zufolge wasserfreies *dinitroäthylsaurcs Zink* ist.

- I. 0,3964 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,2880 Grm. Kohlensäure und 0,1540 Grm. Wasser.
- II. 0,0835 Grm. gaben 0,0610 Grm. Kohlensäure und 0,0338 Grm. Wasser.
- III. 0,2885 Grm. gaben nach Behandlung mit Salpetersäure und Glühen 0,0988 Grm. Zinkoxyd.
- IV. 0,3501 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,1182 Grm. Zinkoxyd.

Diese Zahlen stimmen genügend mit denjenigen überein, welche sich für wasserfreies dinitroäthylsaurcs Zink berechnen :

	N ₂ C ₄ H ₅ O ₄ Zn berechnet		gefunden			
	I.	II.	III.	IV.		
C ₄	24	19,75	19,81	19,92	—	—
H ₅	5	4,11	4,32	4,50	—	—
N ₂	28	23,04	—	—	—	—
Zn	32,52	26,76	—	—	27,49	27,10
O ₄	32	26,34	—	—	—	—
	100,00.					

Endlich läßt sich auch noch die Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl wieder darstellen, indem man eine ätherische Lösung von Zinkäthyl zu wasserfreiem dinitroäthylsaurem Zink setzt, und entsprechende Verbindungen scheinen sich unter ähnlichen Umständen mit andern Salzen der Dinitroäthylsäure zu bilden. Diese Verbindungen sind offenbar derselben Art, wie die durch die Vereinigung von Zinkäthyl mit Jodzink gebildete, welche in so großer Menge während der Darstellung des Zinkäthyls entsteht.

Dinitroäthylsaures Zink krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, welche $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser enthalten, das sie auch im leeren Raume über Schwefelsäure zurückhalten. Sie schmelzen unter 100° und werden bei dieser Temperatur allmählig wasserfrei. Sie sind leichtlöslich in Wasser und in Alkohol. Eine concentrirte wässrige Lösung erstarrt bei dem Abkühlen zu einer weißen faserig-krystallinischen Masse. Wird dieses Salz an der Luft rasch bis auf etwa 300° erhitzt, so brennt es nicht plötzlich ab, sondern es entzündet sich und verbrennt dann schnell mit einer schönen bläulich-grünen Flamme. Wird trockenes dinitroäthylsaures Zink mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und das diese Substanzen enthaltende Gefäß in eine Kältemischung gestellt, so wird Dinitroäthylsäure frei, die indeß in diesem Zustand so wenig beständig ist, daß sie bei einer nur wenige Grade betragenden Temperaturerhöhung heftig aufzuschäumen beginnt und rasch unter Entwicklung von Gasen und weißen Dämpfen zersetzt wird. Eine verdünnte Lösung dieser Säure ist etwas beständiger; sie kann entweder durch Zersetzung einer verdünnten Lösung von dinitroäthylsaurem Zink mittelst verdünnter Schwefelsäure und nachherige Destillation im leeren Raume dargestellt werden, oder durch Zusatz einer zur Ausfällung des Baryts genau hinreichenden Menge Schwefelsäure zu einer verdünnten Lösung des Barytsalzes. Eine auf diese Art dargestellte verdünnte Lösung von Dinitroäthylsäure riecht stechend und

schmeckt sauer; sie röthet Lackmus stark und wird selbst bei gewöhnlicher Temperatur allmählig zersetzt.

Als die durch Destillation im leeren Raume dargestellte Säure mit kohlensaurem Silber behandelt wurde, löste sich letzteres unter Entwicklung von Kohlensäure; aus der filtrirten Lösung schieden sich bei dem Verdunsten über Schwefelsäure leichte flockige Krystalle von dinitroäthylsaurem Silber aus, welche sich rasch schwärzten. Sie gaben bei der Behandlung mit Salpetersäure und nachherigem Glühen 55,85 pC. Silber; nach der Formel $\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Ag}$ berechnen sich 54,82 pC. — Eine andere Portion verdünnter Säure, die wie oben angegeben durch Zersetzung des Barytsalzes erhalten war, wurde mit Magnesia gesättigt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen. Die filtrirte alkoholische Lösung, welche keine Spur Schwefelsäure enthielt, gab bei dem Verdunsten dinitroäthylsaure Magnesia, welche nach dem Behandeln mit Salpetersäure und Glühen 19,64 pC. Magnesia ergab; nach der Formel $\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Mg}$ berechnen sich 19,80 pC.

Die Salze der Dinitroäthylsäure sind sämmtlich in Wasser und in Alkohol löslich und die meisten von ihnen krystallisiren mehr oder weniger schwierig. Auf alle wirkt concentrirte Salpetersäure mit Heftigkeit ein; die Dinitroäthylsäure wird dabei zerstört und das salpetersaure Salz der vorhandenen Base gebildet. Verdünnte Salpetersäure wirkt in derselben Weise aber langsamer ein. Sie alle schmelzen bei einer nur wenig über 100°C . liegenden Temperatur. Bei einer noch ziemlich weit unter der Rothglühhitze liegenden Temperatur verpuffen die mit Kali, Natron, Kalk und Baryt gebildeten Salze explosionsartig, wie lockeres Schießpulver.

Dinitroäthylsaurer Baryt $\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Ba}$. — Dieses Salz erhält man durch Zusatz von überschüssigem Aetzbaryt zu einer Lösung von dinitroäthylsaurem Zink, Fällen des überschüs-

sigen Baryts aus der Lösung durch eingeleitete Kohlensäure, und Behandeln der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff um eine noch in der Lösung befindliche Spur Zink zu beseitigen; die Flüssigkeit wird während weniger Minuten zum Sieden erhitzt, dann filtrirt, und das Filtrat durch Eindampfen concentrirt; es trocknet zuletzt zu einer gummiartigen, bei dem Abkühlen nicht krystallisirenden Masse ein. Diese ist wasserfreier dinitroäthylsaurer Baryt, und gab bei der Analyse folgende Resultate :

- I. 0,8228 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4420 Grm. Kohlensäure und 0,2428 Grm. Wasser.
- II. 0,3675 Grm. gaben bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Glühen 0,2737 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Ba}$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_4	24	15,23	14,65	—
H_5	5	3,17	3,28	—
N_2	28	17,77	—	—
Ba	68,59	43,52	—	43,82
O_4	32	20,31	—	—
	157,59	100,00.		

Der dinitroäthylsaure Baryt ist nicht krystallisirbar, sehr zerfließlich und sehr leicht löslich in Wasser. Seine Lösung reagirt vollkommen neutral.

Dinitroäthylsaurer Kalk $\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Ca} + 3 \text{HO}$. — Dieses Salz läßt sich leicht darstellen durch Behandlung einer Lösung von dinitroäthylsaurem Zink mit einem Ueberschuß von Kalkhydrat, Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, Erhitzen derselben zum Sieden während einiger Minuten, und Filtriren; das Filtrat giebt beim Abdampfen schöne seideartige Nadeln

von dinitroäthylsaurem Kalk, welche 3 Aeq. Wasser enthalten, von denen 2 bei 100° ausgetrieben werden. Eine Bestimmung des Kalkgehalts ergab 20,76 pC.; nach der oben angegebenen Formel berechnen sich 20,59 pC.

Dinitroäthylsaures Silber wird erhalten durch wechselseitige Zersetzung von dinitroäthylsaurem Baryt und schwefelsaurem Silber. Es ist sehr leichtlöslich in Wasser, krystallisirt in leichten Blättchen, und wird so rasch zersetzt, selbst wenn nur wenig Licht Zutritt, dafs keine genügende Analyse dieses Salzes ausgeführt werden konnte.

Ein Doppelsalz von salpetersaurem und dinitroäthylsaurem Silber, $\text{AgONO}_2 + \text{AgON}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3$, ist nur wenig löslich in Wasser; es scheidet sich in krystallinischen Körnern ab, wenn concentrirte Lösungen von dinitroäthylsaurem Zink und salpetersaurem Silber zusammengegossen werden. Das auf diese Art ausgeschiedene Salz wurde auf dem Filter mit destillirtem Wasser ausgewaschen und durch Auspressen zwischen Fließpapier getrocknet; es gab dann bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,3850 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,0941 Grm. Kohlensäure und 0,0500 Grm. Wasser.

II. 0,1817 Grm. gaben bei dem Glühen 0,1070 Grm. metallisches Silber.

Diese Zahlen stimmen mit den von der oben angegebenen Formel geforderten überein:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₄	24	6,54	6,67	—
H ₅	5	1,36	1,44	—
N ₃	42	—	—	—
Ag ₂	215,94	58,85	—	58,89
O ₁₀	80	—	—	—

Dinitroäthylsaures Kupfer $2 (\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{CuO}_4) + \text{HO}$. — Dieses Salz erhält man durch Mischung der Lösungen von dinitroäthylsaurem Baryt und schwefelsaurem Kupfer; die filtrirte Lösung ist schön purpurfarbig und giebt bei dem Verdunsten im leeren Raum prächtige purpurfarbige Nadeln, welche $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser enthalten. Die Nadeln, welche in der Länge von mehreren Zollen erhalten werden können, sind vierseitige Prismen. Diese Krystalle ergaben, von der Mutterlauge getrennt und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate :

- I. 0,2249 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1616 Grm. Kohlensäure und 0,0795 Grm. Wasser.
- II. 0,3038 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Simpson's Methode 84 CC. trockenes Stickgas bei 13° und unter 493^{mm} Druck, = 55,13 CC. bei 0° und unter 760^{mm} Druck, entsprechend 0,06628 Grm. Stickstoff.
- III. 0,1913 Grm. gaben bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne und Glühen 0,0593 Grm. Kupferoxyd.
- IV. 0,1780 Grm. gaben nach dem Auflösen in Wasser und Fällen mit Kali 0,0556 Grm. Kupferoxyd.

Die oben angegebene Formel erfordert Zahlen, die mit den hier gefundenen genügend übereinstimmen :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₈	48	19,18	19,60	—	—	—
H ₁₁	11	4,39	3,93	—	—	—
N ₄	56	22,37	—	21,82	—	—
2 CuO	79,30	31,68	—	—	31,00	31,24
O ₇	56	22,38	—	—	—	—
	250,30	100,00.				

Dinitroäthylsaure Magnesia $\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Mg}$. — Dieses Salz wurde dargestellt durch Behandeln der Lösung des dinitro-

äthylsauren Zinks mit einem Ueberschuß von caustischer Magnesia, Erhitzen bis zum Sieden und Filtriren. Die filtrirte Lösung giebt im Wasserbad concentrirt körnige Krystalle, die bei 100° schmelzen und zu einer festen amorphen Masse eintrocknen. Letztere ist das wasserfreie Salz.

- I. 0,2504 Grm. gaben mit Salpetersäure befeuchtet und vorsichtig geglüht 0,0496 Grm. Magnesia.
- II. 0,3782 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,0758 Grm. Magnesia.
- III. 0,0950 Grm. gaben nach Simpson's Verfahren 52,5 CC. Stickgas bei $14,1^{\circ}$ und unter 337,0^{mm} Druck, = 22,08 CC. Stickgas bei 0° und unter 760^{mm} Druck, entsprechend 0,02787 Grm. Stickstoff *).

Im Folgenden sind diese Resultate mit den von der Formel geforderten Zahlen zusammengestellt :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C ₄	24	23,76	—	—	—
H ₅	5	4,95	—	—	—
N ₂	28	27,72	—	—	29,37
MgO	20	19,80	19,81	20,04	—
O ₃	24	23,77	—	—	—
	101	100,00.			

Dinitroäthylsaures Natron, $N_2C_4H_5O_4Na$, wurde dargestellt durch Fällen von dinitroäthylsaurem Kalk mit kohlenisaurem Natron und Verdampfen des Filtrats im Wasserbad. Bei dem Behandeln des Rückstandes mit starkem Alkohol löst sich das dinitroäthylsaure Natron und wird auf diese Art von dem überschüssigen kohlenisauren Natron getrennt. Die alkoholische Lösung gab bei dem Eindampfen zur Trockene im

*) Diese Stickstoffbestimmung wurde ausgeführt bevor ich erkannte, daß das Stickgas hier stets mit Stickoxyd verunreinigt ist; deshalb ist das hier gefundene Resultat beträchtlich zu hoch.

Wasserbad kleine Krystallschuppen, die sich als wasserfrei erwiesen; sie ergaben folgende Resultate:

- I. 0,1650 Grm. gaben nach Simpson's Verfahren 84 CC. trockenes Stickgas bei 13° und unter 316,2^{mm} Druck, = 33,28 CC. Stickgas bei 0° und unter 760^{mm} Druck, entsprechend 0,04201 Grm. Stickstoff.
- II. 0,2368 Grm. gaben, mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht, 0,1227 Grm. Chlornatrium.
- III. 0,2337 Grm. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und geglüht, 0,1494 Grm. schwefelsaures Natron.

Diese Zahlen stimmen sehr nahe mit den von der obigen Formel geforderten überein:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C ₄	24	21,43	—	—	—
H ₅	5	4,46	—	—	—
N ₂	28	25,00	25,46	—	—
NaO	31	27,68	—	27,48	27,91
O ₃	24	21,43	—	—	—
	112	100,00.			

Dinitroäthylsäureäther. — Ich habe verschiedene Versuche angestellt, um diese Verbindung nach den gewöhnlichen Methoden der Aetherificirung zu bereiten, doch mit nur sehr theilweisem Erfolg. Wird krystallisirter dinitroäthylsaurer Kalk mit ätherschwefelsaurem Kali destillirt, so geht Alkohol über, welchem eine ätherartige Flüssigkeit beigemischt ist, die sich in Wasser löst, aber auf Zusatz von Chlorealcium wieder in öligen, eigenthümlich ätherartig riechenden Tropfen ausscheidet. Ich erhielt nur so geringe Mengen dieses Körpers, dafs es mir unmöglich war, seine Zusammensetzung zu bestimmen.

Zersetzungsproducte der Dinitroäthylsäure. — Ich habe oben angegeben, dafs die Dinitroäthylsäure, wenn sie aus

ihren Salzen durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, sich selbst bei 0° rasch zersetzt. Ich habe die in diesem Falle, und zwar bei Abscheidung der Säure aus dem Kalksalz, entstehenden Zersetzungsproducte genauer untersucht. Eine Portion krystallisirten dinitroäthylsauren Kalks brachte ich grob gepulvert in einen Apparat, in welchem das Salz nach und nach durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt werden konnte, so daß die gasförmigen Producte sich auffangen und ihr Gewicht genau bestimmen liefs. Die Zersetzung wurde durch Abkühlen mit kaltem Wasser gemäfsigt. Bei beendigter Zersetzung ergab sich das Gewicht der entwickelten Gase zu 30,6 pC. von dem des angewendeten Kalksalzes; es beträgt mithin fast genau die Hälfte von dem Gewicht der in dem Kalksalz enthaltenen wasserfreien Säure (59,6 pC.). Die flüssigen und festen Zersetzungsproducte enthielten schwefelsauren Kalk, ätherschwefelsauren Kalk und schwefelsaures Ammoniak oder schwefelsaures Aethylamin. Die gasförmigen Zersetzungsproducte wurden nach dem Durchleiten durch concentrirte Schwefelsäure über Quecksilber gesammelt, und auf ihr specifisches Gewicht und eudiometrisch untersucht. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab folgende Zahlen :

Temperatur des Zimmers	16,0° C.
Barometerstand	762,8 ^{mm}
Höhe der inneren Quecksilbersäule	8,3 „
Gewicht des Glasballons mit dem Gas	31,7280 Grm.
Temperatur bei dieser Wägung	15,0°
Gewicht des Glasballons mit Luft	31,6665 Grm.
Temperatur bei dieser Wägung	15,0°
Räumlichkeit des Glasballons	141,5 CC.

Aus diesen Daten berechnet sich das spec. Gewicht des Gases zu 1,3601.

Etwa $\frac{1}{10}$ des Gases wurden durch ein gleiches Volum frisch ausgekochten absoluten Alkohols absorbirt. Eine vorläufige Untersuchung ergab die Anwesenheit von Stickoxyd-

gas, von einem durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren brennbaren Gas, und von einem nicht brennbaren, Sauerstoff in chemischer Verbindung enthaltenden Gas.

Die Bestimmung des Stickoxydgases wurde ausgeführt durch Zusatz von überschüssigem Sauerstoff zu einem bekannten Volum des Gases bei Gegenwart von Aetzkali und nachherige Absorption des überschüssig zugesetzten Sauerstoffs mittelst Pyrogallussäure. Drei Bestimmungen gaben folgende Resultate :

I.			Temp.
Druck des angewendeten Gases (trocken)		178,9 ^{mm}	14,0°
Druck nach der Absorption des Stickoxydgases (trocken)		164,3 „	14,0

II.			
Druck des angewendeten Gases (trocken)		104,7 ^{mm}	13,0
Druck nach der Absorption des Stickoxydgases (trocken)		95,2 „	13,0

III.			
Druck des angewendeten Gases (trocken)		147,8 ^{mm}	13,0
Druck nach der Absorption des Stickoxydgases (trocken)		133,8 „	13,0

Bestimmung des durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren Gases (nach der Entfernung des Stickoxydgases) :

IV.			Temp.
Druck des angewendeten Gases (trocken)		243,3 ^{mm}	13,5°
Druck nach der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (trocken)		177,8 „	13,5

V.			
Druck des angewendeten Gases (trocken)		164,3 ^{mm}	14,0
Druck nach der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (trocken)		121,1 „	14,0

Das Gasgemenge bestand somit aus :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Stickoxyd	8,16	9,07	9,47	—	—	8,90
Durch rauchende Schwefelsäure absorbirbarem Gas . . .	—	—	—	24,53	23,95	24,24
Durch rauchende Schwefelsäure nicht absorbirbarem Gas .	—	—	—	66,57	67,15	66,86
						100,00.

Das nach der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure rückständige Gas gab bei weiterer eudiometrischer Untersuchung folgende Resultate :

VI.		Temp.
Druck des angewendeten Gases (trocken)	36,9 ^{mm}	12,8°
Druck nach Zusatz von Sauerstoff (trocken)	144,5 „	12,8
Druck nach Zusatz von Wasserstoff (trocken)	191,8 „	12,8
Druck nach dem Verpuffen (trocken)	121,8 „	12,8
Druck nach Einwirkung von Aetzkali (trocken)	121,3 „	12,8
VII.		
Druck des angewendeten Gases (trocken)	119,9 ^{mm}	14°
Druck nach Zusatz von Wasserstoff (trocken)	340,6 „	14
Druck nach dem Verpuffen (trocken)	231,8 „	14
Druck nach Zusatz von Sauerstoff (trocken)	401,8 „	14
Druck nach dem Verpuffen	234,4 „	14.

Aus der Analyse VI geht hervor, daß das von rauchender Schwefelsäure nicht absorbirbare Gas keinen verbrennlichen Bestandtheil enthält, denn es explodirte nicht mit Sauerstoff, und bei dem Entzünden nach Zusatz von Wasserstoff und überschüssigem Sauerstoff bildete jenes Gas weder Wasser noch Kohlensäure; denn die auf Zusatz von Wasserstoff und Verpuffen eingetretene Druckverminderung (70^{mm}) ist fast genau die, welche der zugesetzten Menge Wasserstoff (47,3^{mm}) entspricht. Aus der Analyse VII ergibt sich, daß bei dem Verpuffen mit überschüssigem Wasserstoff 119,9 Vol. des Gases 108,4 Vol. Wasserstoff verzehrten, wobei 119,5 Vol. freies Stickgas zurückblieben. Das Gas enthielt somit 108,4 Vol. Stickoxydul und 11,5 Vol. Stickgas.

Um die Zusammensetzung des durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren Gases festzustellen, wurde das ursprüngliche Gasgemenge nach Beseitigung des Stickoxydgases mit überschüssigem Sauerstoffgas verpufft, und das Volum des hierbei verzehrten Sauerstoffs und das der gebildeten Kohlensäure bestimmt. Folgende Resultate wurden hierbei erhalten :

VIII.			Temp.
Druck des angewendeten Gases (trocken)		104,3 ^{mm}	14°
Druck nach Zusatz von Sauerstoff (trocken)		371,5 „	14
Druck nach dem Verpuffen (trocken)		317,0 „	14
Druck nach Absorption der Kohlensäure (trocken)		260,7 „	14

IX.			
Druck des angewendeten Gases (trocken)		55,7 ^{mm}	13,1°
Druck nach Zusatz von Sauerstoff (trocken)		223,8 „	13,1
Druck nach dem Verpuffen (trocken)		193,1 „	13,1
Druck nach Absorption der Kohlensäure (trocken)		164,5 „	13,1
Druck nach Zusatz von Wasserstoff (trocken)		709,8 „	13,1
Druck nach dem Verpuffen (trocken)		339,5 „	13,1
Druck nach Zusatz von Sauerstoff (trocken)		749,1 „	13,1
Druck nach dem Verpuffen (trocken)		295,7 „	13,1.

Die Analyse VIII zeigt, daß 104,3 Volume Gas, welche 27,8 Volume des durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren Gases enthalten, 83,0 Volume Sauerstoff verzehrten und 56,3 Volume Kohlensäure erzeugten. Bei der Analyse IX verzehrten 55,7 Volume Gas, 14,3 Volume des durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren Gases enthaltend, 44,5 Volume Sauerstoff unter Bildung von 28,6 Volumen Kohlensäure. Die drei letzten Ablesungen bei dieser Analyse beweisen gleichfalls, daß der durch rauchende Schwefelsäure absorbirbare Körper frei von Stickstoff ist. Diese beiden Analysen geben folgende Verhältnisse zwischen den Volumen des brennbaren Gases, des verzehrten Sauerstoffs und der erzeugten Kohlensäure :

Brennbares Gas			Verzehrter Sauerstoff			Gebildete Kohlensäure	
I.	II.		I.	II.		I.	II.
27,8	14,3	:	83,0	44,5	:	56,3	28,6
1	1	:	2,99	3,007	:	2,02	1,93.

Der durch rauchende Schwefelsäure absorbirbare Theil des Gasmengens ist somit ölbildendes Gas, von welchem 1 Volum 3 Volume Sauerstoff verzehrt und 2 Volume Kohlensäure bildet.

Als Gesamteresultat aus diesen eudiometrischen Unter-

suchungen ergibt sich die mittlere Zusammensetzung des ursprünglichen Gasgemenges wie folgt :

Stickoxydgas	8,90
Oelbildendes Gas	24,24
Stickoxydulgas	60,65
Stickgas	6,21
	<hr/> 100,00.

Dieses Resultat findet seine Bestätigung in der oben angeführten Bestimmung des spec. Gewichts, wie sich aus folgender Berechnung ergibt :

	Procentgehalt		Spec. Gew.	
Stickoxydgas	8,90	×	1,0365	= 9,2249
Stickoxydulgas	60,65	×	1,5202	= 92,2001
Stickgas	6,21	}	×	0,9674 = 29,4573
Oelbildendes Gas	24,24			
	<hr/> 100,00			
			<hr/> 130,8823	
			100	= 1,3088

Durch den Versuch gefunden wurde . . . 1,3601.

Ich hatte vermuthet, dafs die Zersetzung des dinitroäthylsauren Kalks durch Schwefelsäure Verbindungen ergeben möge, welche Aethyl und Stickstoff enthalten (*protoethide of nitrogen or ethoprotoxide of nitrogen*), aber die Einwirkung der concentrirten Säure geht offenbar weiter als bis zur Bildung dieser Zersetzungsresultate. Fernere Versuche müssen entscheiden, ob etwa bei Anwendung verdünnterer Säure bei dieser Zersetzung sich solche Verbindungen erhalten lassen.

Einwirkung des Zinkmethyls auf Stickoxyd.

Verbindung von dinitromethylsaurem Zink und Zinkmethyl.

— Zinkmethyl absorbirt das Stickoxydgas viel langsamer, als Zinkäthyl; doch vereinigen sich selbst unter gewöhnlichem Druck diese Substanzen allmähig und bilden farblose Krystallnadeln, welche sich der Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl bezüglich aller Reactionen sehr ähnlich verhalten. Ich habe keine Analyse dieses Körpers ausgeführt,

aber da Zinkäthyl und Zinkmethyl homolog sind, kann kein Zweifel sein, daß er die Verbindung von dinitromethylsaurem Zink und Zinkmethyl und seine Formel $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{Zn} + \text{C}_2\text{H}_3\text{Zn}$ ist. An der Luft oxydirt sich die letztere Verbindung rasch, und sie entzündet sich, wenn sie der Luft in größeren Mengen dargeboten wird. Sie zersetzt sich in Berührung mit Wasser augenblicklich unter Bildung von Sumpfgas und einer opalescirenden Lösung von zweifach-basischem dinitromethylsaurem Zink :

Dinitromethylsaures Zink $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{Zn}$. — Eine Portion von der Verbindung von dinitromethylsaurem Zink und Zinkmethyl wurde durch Einwirkung von Stickoxydgas auf Zinkmethyl unter hohem Druck in dem oben beschriebenen kupfernen Apparat dargestellt. Die hierbei erhaltene krystallinische Substanz wurde mittelst Wasser zersetzt; die opalescirende Lösung gab nach dem Einleiten von Kohlensäure, Kochen und Filtriren bei dem Verdunsten kleine Krystalle von dinitromethylsaurem Zink. Diese Krystalle ergaben bei 100° getrocknet folgende Resultate :

- I. 1,4200 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5872 Grm. Kohlensäure *) und 0,4473 Grm. Wasser.
- II. 0,3585 Grm. gaben nach dem Behandeln mit Salpetersäure und Glühen 0,1212 Grm. Zinkoxyd.
- III. 0,0982 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,0333 Grm. Zinkoxyd.

*) Diese Analyse ergab einen bedeutenden Ueberschuß von Kohlenstoff, beruhend auf dem Eintreten von Stickoxyd in den Kaliapparat. Es scheint unmöglich zu sein, die ganze Menge dieses Gases durch glühende Kupferspähe zu zersetzen, wenn man Körper von so hohem Gehalt an oxydirtem Stickstoff verbrennt, wie das dinitroäthylsaure und namentlich das dinitromethylsaure Zink; für solche Substanzen findet man fast stets den Kohlenstoffgehalt zu hoch.

Diese Zahlen führen zu der Formel

berechnet			gefunden		
			I.	II.	III.
C ₂	12	10,30	11,28	—	—
H ₄	4	3,43	3,50	—	—
N ₂	28	24,03	—	—	—
ZnO	40,52	34,77	—	33,81	33,91
O ₄	32	27,47	—	—	—
	116,52	100,00.			

Dinitromethylsaures Natron $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{Na} + 2 \text{HO}.$ —

Dieses Salz erhält man durch Behandlung einer Lösung von dinitromethylsaurem Zink mit kohlsaurem Natron, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstands mit starkem Alkohol. Dinitromethylsaures Natron wird gelöst, und die filtrirte Lösung giebt bei dem Abdampfen Krystalle, die nach dem Trocknen bei 100° 48,72 pC. Chlornatrium, entsprechend 25,83 pC. Natron ergaben; nach der obigen Formel berechnen sich 26,72 pC. Natron. Das dinitromethylsaure Natron ist in Wasser sowohl als in Alkohol sehr leichtlöslich; es brennt beim Erhitzen mit Heftigkeit ab und gleicht auch in anderen Beziehungen sehr dem entsprechenden Salz der Dinitroäthylsäure.

Wenn auch diese Bestimmungen sehr unvollständig sind, so stellen sie doch die Existenz einer Reihe von Salzen fest, welche Dinitromethylsäure enthalten und mit den dinitroäthylsauren Salzen homolog sind, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Verbindungen von Zink mit anderen Alkoholradicalen bei der Einwirkung von Stickoxyd entsprechende Säuren bilden.

Es ist schwierig, bezüglich der rationellen Constitution dieser Säuren zu einem befriedigenden Resultat zu kommen,

mag man sie als zu dem Typus Untersalpetersäure gehörig betrachten, so dafs man in dieser ein doppeltes Atom Stickstoff annehme und sich 1 Atom Sauerstoff durch ein Alkoholradical ersetzt denke :

oder mag man sie auf den Typus salpetrige Säure beziehen, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch ein Alkoholradical und ein zweites durch Stickoxyd ersetzt sei :

Ich gebe der letzteren Betrachtungsweise den Vorzug.

Es kann nur wenig Zweifel darüber sein, dafs noch andere Reihen organischer Säuren durch analoge Verfahrungsweisen sich aus unorganischen Säuren ableiten lassen, indem in den letzteren ein oder mehrere Atome Sauerstoff durch ein Alkoholradical ersetzt werden, und in der That ist unter meiner Leitung Herr Hobson eben mit der Untersuchung einer neuen schwefelhaltigen Reihe beschäftigt, welche durch Einwirkung von Zinkäthyl und den ihm homologen Verbindungen auf schweflige Säure gebildet wird. Diese Säuren entstehen, indem 1 Atom Sauerstoff in 3 Atomen schwefliger Säure durch ein Alkoholradical ersetzt wird.

Die folgende Uebersicht zeigt diejenigen Verbindungen der neuen Reihe von Säuren, welche in dem Vorstehenden beschrieben wurden :

Dinitroäthylsäure :	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{H}$
Dinitroäthylsaures Silber :	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Ag}$
Dinitroäthylsaures Kupfer :	$2 (\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Cu}) + \text{HO}$

Dinitroäthylsaures Zink :	
krystallisirtes :	$2 (\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Zn}) + \text{HO}$
wasserfreies :	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Zn}$
basisches :	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Zn} + \text{ZnO}$
Dinitroäthylsaurer Baryt :	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Ba}$
Dinitroäthylsaurer Kalk :	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Ca} + 3 \text{HO}$
Dinitroäthylsaure Magnesia :	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Mg}$
Dinitroäthylsaures Natron :	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Na}$
Doppelsalz von salpetersaurem und dinitroäthylsaurem Silber :	$\text{NO}_3\text{Ag} + \text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Ag}$
Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl :	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Zn} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Zn}$
Dinitromethylsäure :	$\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{H}$
Dinitromethylsaures Zink :	$\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{Zn} + \text{HO}$
Dinitromethylsaures Natron :	$\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{Na} + 2 \text{HO}$
Verbindung von dinitromethylsaurem Zink und Zinkmethyl :	$\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{Zn} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Zn} ?$

Mangansaures Kali als Entfärbungsmittel ;

von A. Gößmann.

Die bekannte Thatsache, daß eine Reihe durch färbende, fremdartige Materien verunreinigte organische Verbindungen sehr zweckmäßig durch oxydirende Einflüsse gereinigt werden können, gab mir Veranlassung, das mangansaure Kali zu diesem Zwecke anzuwenden. Versuche, welche ich zunächst mit einigen organischen Säuren, die in der Regel mit festhaftenden Farbstoffen imprägnirt sind, ausgeführt habe, lieferten so günstige Resultate, daß dieses Entfärbungsmittel nicht nur in den hier speciell beschriebenen Fällen Empfehlung verdient, sondern wohl auch bei geeigneter Manipulation eine ausgedehntere Anwendung finden dürfte. Die Beschreibung des Verfahrens bei der Reinigung der Harnsäure, Hippursäure und Cyanursäure möge als Beispiel dienen.