ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXV. Bandes drittes Heft.

Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanäthyls durch Einwirkung von Kalium;

von *E. Frankland* und *H. Kolbe*.

In seiner Untersuchung über die Isolirung des Kakodyls *) hebt Bunsen zwei wichtige Momente hervor, welche bei der Abscheidung der organischen Radicale aus ihren liquiden Verbindungen durch Metalle überhaupt wesentlich in Betracht kommen. Die Reduction muß bei einer niederen Temperatur von Statten gehen, als diejenige ist, bei welcher der zu zersetzende Körper siedet und zweitens darf die sich erzeugende Verbindung des Metalls in dem neu gebildeten Radical nicht unauflöslich seyn.

Jene Bemerkungen veranlaßten uns zu einem Versuche über die Abscheidung des Aethyls aus dem Cyanäthyl durch Kalium, da wir als gewiß voraussetzen zu dürfen glaubten, daß dieses Metall schon bei einer unter dem Kochpunkte jener Flüssigkeit liegenden Temperatur seine Verwandtschaft zum Cyan äußern würde.

Ein vorläufiger Versuch erweckte in uns die Hoffnung, unsere Erwartungen in Erfüllung gehen zu sehen. Denn die sehr

*) Annalen der Chemie Bd. XLII. S. 45.

energische Einwirkung des Kaliums findet nicht allein schon bei gewöhnlicher Temperatur Statt, sondern das Cyankalium, welches hierbei in reichlicher Menge gebildet wird, löst sich auch in der umgebenden Flüssigkeit so vollständig auf, daß das Metall bis zu Ende eine blanke Oberfläche behält. Hierbei entwickelt sich von dem Kalium aus ununterbrochen ein brennbares, in Wasser unlösliches Gas mit schwachem ätherartigem Geruch, welches wir anfangs für das gesuchte Aethyl hielten und dessen Untersuchung wir daher unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise zuwandten.

Wir bedienten uns zur Darstellung dieses Gases des folgenden Apparates Fig. I. (Siehe die diesem Hefte beigegebene lithographische Tafel.). In die kleine Digerirflasche A von beiläufig 60 Cubiccentimeter Inhalt, auf deren Boden sich vom Steinöl möglichst befreite Stückchen Kalium befinden, mündet durch den doppelt durchbohrten Kork einerseits die Gasleitungsröhre p, anderseits ein bei a zu einer weiten Kugel ausgeblasenes Rohr, dessen unteres umgebogenes Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Der obere Theil desselben ist durch Kautschuk mit einer mit luftdichtschließendem Hahne b versehenen Messingröhre verbunden. Die Kugel a dient als Behälter des Cyanäthyls, welches man nachher durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns b tropfenweise auf die Kaliumstücke fließen läßt.

Zur Aufnahme des entweichenden Gases ist die in dem Glaszylinder CC umgekehrte Glocke B bestimmt, welche unten auf zwei Glasstreifen ruht. Die vom obern Theil der Glocke ausgehende Gasleitungsröhre g ist oberhalb der Krümmung bei x ein wenig ausgezogen und dann durch Kautschuk mit den zur Aufsammlung des Gases für eudiometrische Zwecke bestimmten weiteren Röhren e und f verbunden. Am hintern Ende befindet sich in der Kautschukröhre h ein massiver Glasstab, durch den ein vollkommener Verschluss hervorgebracht werden kann.

Kurz vor dem Versuche, ehe die Gasleitungsröhre d eingeführt war, wurde in den Cylinder CC frisch ausgekochtes noch warmes Wasser gegossen, durch Saugen mit dem Munde an der Oeffnung bei h das ganze Röhrensystem von B bis h damit gefüllt, und darauf das offne Ende bei h durch Umbindung des massiven Glasstücks luftdicht verschlossen.

Die ersten Tropfen des Cyanäthyls, welche man durch momentanes Oeffnen des Hahnes b auf das Kalium fallen läßt, bewirken gewöhnlich eine sehr lebhafte Reaction, welche nicht selten von einer Feuererscheinung begleitet ist, und die besonders im Anfange sehr rasche Gasentwicklung hat zur Folge, daß sehr bald alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist. Erst dann als wir uns versichert hielten, daß keine Luft mehr darin vorhanden war, wurde die Entwicklungsröhre d unter die Glocke B geführt, die sich dann in dem Maße mit dem Gase anfüllte, als die Kaliumstücke unter stetigem Zuflusse von Cyanäthyl mehr und mehr verschwanden und sich damit in eine zähe gelbliche Masse verwandelten. Zuletzt mußte die Zersetzung durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Der Versuch wurde unterbrochen, sobald die Gasentwicklung merklich nachliefs und in der Regel war dann fast alles Kalium consumirt.

Es schien uns zweckmäfsig, das in der Glocke angesammelte Gas mehrere Stunden, oder einen Tag lang über dem Wasser stehen zu lassen, damit die darin noch aufgelösten Dämpfe von verdunstetem Cyanäthyl möglichst vollkommen vom Wasser absorhirt würden, wobei wir die Vorsicht gebrauchten, die äufsere Oberfläche desselben mit einer Oelschicht zu bedecken, um der Möglichkeit einer Diffusion des äufsern und innern Gases vorzubeugen. Nachher wurde der Cylinder ganz mit Wasser gefüllt und das Kautschukrohr bei h so lange geöffnet, bis alles Wasser aus dem Röhrensysteme von dem

unter dem Druck der äußern Wassersäule stehenden Gase verdrängt war.

Die Kautschukverbindungen h, s und r wurden darauf der Reihe nach, die beiden letzteren doppelt, mit seidner Schnur unterbunden, dicht hinter jeder Unterbindungsstelle durchschnitten und so die Röhren e und f von einander getrennt. Um letztere vollkommen luftdicht zu machen, tauchten wir die vier Enden sammt dem Kautschukverschluss in schmelzendes Wachs ein, was sie Jahre lang gegen jede Verunreinigung durch die äußere Luft schützt. Wir zogen dies Verfahren dem Zuschmelzen mit dem Löthrohr vor, weil wir eine Zersetzung des Gases durch die Erhitzung befürchteten.

Der Rest des Gases wurde zur Bestimmung seines specifischen Gewichtes und zur Verbrennung mit Kupferoxyd verwandt. Zu ersterem Zwecke diente eine 200 Cubikcentimeter fassende gewöhnliche Digerirflasche, deren Hals vor der Glasbläserlampe am Ende verengt war, bis er die Weite eines starken Strohhalmes besaß. Durch einen kleinen eingeschliffenen Glasstöpsel konnte sie luftdicht verschlossen werden.

Sie wurde, nachdem mehrere Stückchen geschmolzenen Kalis, zur Entwässerung des später eintretenden feuchten Gases, hineingeworfen und durch Erwärmen an ihrem Boden befestigt waren, mit Quecksilber angefüllt, darauf in dem Quecksilber enthaltenden Gefäße D umgekehrt und mit ihrer Oeffnung über die unter Quecksilber abgebrochene Spitze x der Röhre g gebracht. Um den Quecksilberdruck zu überwinden, mußte das in der Glocke B befindliche Gas durch Eingießen einer angemessenen Menge Quecksilber in den äußeren Cylinder stärker comprimirt werden, bis endlich Gasblasen aus x in die darüber stehende Flasche aufstiegen. Wir füllten dieselbe so weit damit an, bis in dem Halse nur noch eine Quecksilbersäule von etwa 10mm Länge über dem äußeren Niveau hervorragte und brachten sie dann, die Oeffnung unter Quecksilber getaucht, in einen abge-

schlossenen Raum von constanter Temperatur, wo wir sie mindestens eine Stunde lang sich überließen. Während das Gas die durch ein daneben aufgehängtes Thermometer gemessene Temperatur der umgebenden Luft annahm, wurde es zugleich durch die inwendig befestigten Kalistücke entwässert. Die Höhe der über dem äußern Niveau sich erhebenden Quecksilbersäule im Innern des Halses wurde mit einem Zirkel abgemessen und auf einer Millimeterscale abgetragen. Die Flasche wurde hierauf, ohne sie jedoch mit der Hand zu berühren, unter Quecksilber vorsichtig mit dem Stöpsel verschlossen und gewogen, alsdann mit trockner Luft und zuletzt ganz mit Quecksilber gefüllt und beide Mal wieder gewogen.

Wir erhielten dabei folgende Zahlen :

Temperatur während des Verschließens . . .	19,7° C.
Barometerstand	748,0mm
Abziehende Quecksilbersäule	17,2mm
Gewicht des mit Gas gefüllten Ballons . . .	53,591 Grm.
Temperatur der Luft in der Wage	20,3° C.
Gewicht des Ballons mit trockner Luft gefüllt .	53,5775 Grm.
Temperatur beim Wiegen desselben	20,9° C.
Capacität des Ballons	210,2 Cbc.

Daraus berechnet sich das specifische Gewicht des Gases zu 1,075.

Um das relative Verhältniß seines Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes zu ermitteln, leiteten wir ein unbestimmtes Volumen des Gases durch eine mit glühendem Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre, mit deren vorderen Ende ein gewogener Chlorcalcium- und Kaliapparat verbunden war. Ein anderes am hinteren Ende der Verbrennungsröhre angebrachtes Chlorcalciumrohr, welches anderseits in die Kautschukröhre c mündete, mußte das feuchte Gas vor seinem Eintritt in den Verbrennungsapparat entwässern. Durch behutsames Niederdrücken der Glocke B liefs sich der Gasstrom, dessen Schnelligkeit durch die

Flüssigkeit des Kaliapparates angezeigt wurde, genau reguliren.

Nachdem sich eine hinlängliche Menge Wasser und Kohlensäure gebildet hatte, wurde die Kautschukröhre c durchgeschnitten und das im Verbrennungsapparate noch vorhandene Gas durch Saugen am Kaliapparate hindurch gezogen. Bei der Wägung des Chlorcalciumrohrs ergab sich eine Gewichtszunahme von 0,1794 Grm.; das Gewicht des Kaliapparates hatte sich um 0,2915 Grm. vermehrt. Das verbrannte Gas enthielt demnach auf 0,0795 Gewichtstheile Kohlenstoff 0,0199 Theile Wasserstoff, Zahlen, welche genau dem Verhältnifs von $C : H = 2 : 3$ entsprechen.

Die eudiometrische Analyse mußte jenes Resultat bestätigen und zugleich über die Condensationsverhältnisse Aufschluß geben. Wir benutzten dazu je eins der beiden auf die angegebene Weise gefüllten Röhrchen e, f, deren Inhalt unter Quecksilber in das Eudiometer entleert und darin mit Sauerstoff verbrannt wurde. Hinsichtlich des dabei beobachteten Verfahrens und der nöthigen Vorsichtsmaafsregeln verweisen wir auf den Artikel *Eudiometrie* im *chemischen Handwörterbuch* Bd. II, S. 1050 ff.

I.					
	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilber- säule über d. Wanne	Barom.	Corr. Vol. b. 0°C. u. 1 ^m Druck
Vol. d. angewand- ten Gases (feucht)	117,2	15,7	456,5mm	743,9mm	30,37
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	348,9	15,7	216,3	743,5	169,55
Nach d. Verbrennung (feucht)	224,5	16,1	286,1	743,1	94,00
Nach Absorption der Kohlensäure (trock.)	121,6	16,2	451,5	744,4	33,74
Nach Zulassung von Wasserstoff (trock.)	323,3	16,3	241,4	744,0	153,37
Nach d. Verbrennung (trocken)	167,4	16,1	404,0	744,9	53,90

II.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilber- säule über d. Wanne	Barom.	Corr. Vol. b. 0°C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Vol. (feucht) }	68,7	15,2°	500,7mm	744,1mm	15,00
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) }	331,9	15,3	229,1	743,6	157,65
Nach d. Verbren- nung (feucht) . . }	281,6	15,3	280,9	744,1	120,07
Nach Absorption d. CO ₂ (trocken) . . }	231,6	15,3	333,1	747,7	90,92
Nach Zulassung v. H (trocken) . . . }	539,0	15,4	21,5	746,8	370,05
Nach der Verbren- nung (feucht) . . }	247,2	15,4	316,7	745,5	97,30

Aus den obigen Analysen berechnet sich, daß 1 Vol. des Gases nahezu 3½ Vol. Sauerstoff zur Verbrennung bedarf und 2 Vol. Kohelsäure erzeugt :

	Angewandtes Gasvol.	Verbrannter Sauerst.	Gebildete CO ₂
I.	30,37	105,60	60,26
=	1	: 3,47	: 1,99
II.	15,00	51,80	29,15
=	1	: 3,45	: 1,94

Faßt man die obigen Thatsachen zusammen, so ergibt sich, daß das fragliche Gas die Zusammensetzung und Condensation des bis jetzt hypothetischen *Methyls* besitzt. Die in ihren Details bereits mitgetheilte Bestimmung seines specifischen Gewichtes hatte die Zahl 1,076 gegeben, welche mit dem berechneten specifischen Gewichte = 1,037 nahe genug übereinstimmt, wenn man erwägt, daß dem Gase wahrscheinlich noch ein wenig Cyanäthyl Dampf beigemengt gewesen ist, wodurch das spec. Gewicht offenbar erhöht werden mußte :

1 Vol. Kohlenstoffdampf	=	0,82922
3 „ Wasserstoff	=	0,20730
1 „ Methylgas	=	1,03652
(gefunden) : 1,076.		

Das Methyl ist ein farbloses, bei -18° nicht condensirbares, in Wasser unlösliches Gas von schwachem ätherartigen Geruch. Alkohol absorbirt davon sein 1,13 faches Volumen. Mit einem gleichen Volumen ausgekochten Alkohol über Quecksilber vermischt und damit geschüttelt, verschwand es bis auf eine kleine Blase, die nicht $\frac{1}{2}$ pC. vom Ganzen betrug. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf das Methyl ein, noch verbindet es sich mit Schwefel oder Jod, wenn man sie in dem Gase erhitzt.

Es war interessant und wichtig zu versuchen, ob sich das Methyl gleich dem Wasserstoff unmittelbar mit Chlor zu Methylchlorür vereinigt. Zu diesem Zwecke füllten wir von Neuem einige durch Kautschuk verbundene trockne Röhren gleich denen mit e und f bezeichneten; die vordere derselben war an einem Chlorcalciumrohr und dieses anderseits in die Kautschukröhre c befestigt, welche letztere während des Füllens der Glocke B in der Mitte unterbunden war. Nachher wurde die Schnur gelöst und durch Niederdrücken der Glocke das Gas durch jenes Röhrensystem hindurchgetrieben. Da das Gasvolumen in der Glocke wohl das Zwanzigfache von der Capacität der zu füllenden Röhren betrug, so durften wir annehmen, daß zuletzt alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt war. Die Röhren wurden schließhch durch Unterbindung der Kautschukverbindungen wie oben verschlossen und von einander getrennt.

Wir füllten darauf ein anderes Röhren von derselben Capacität, wie eins der obigen mit trockenem Chlor und verbanden das eine ausgezogene Ende desselben dann möglichst rasch durch ein starkes Kautschukrohr mit der das Methyl enthaltenden gleichen Röhre, so daß die beiden Gase durch jenes mit einander communicirten. Nach 24stündiger Aufbewahrung an einem dunklen Orte hatten sie sich vollkommen gemischt, ohne sich jedoch verändert zu haben. Darauf dem zerstreuten

Licht ausgesetzt, verschwand die Farbe des Chlors mehr und mehr, ein Beweis, daß nun Vereinigung Statt fand. Nach abermals 24 Stunden wurden die beiden Röhren an ihren Enden mit der Löthrohrflamme abgeschmolzen, um zu weiteren Versuchen zu dienen.

Beim Wiederöffnen unter Quecksilber zeigte sich, daß eine bemerkbare Condensation *nicht* eingetreten war. Gleichwohl konnte das chlorhaltige Product nicht Chlormethyl seyn, da es, wie einige Gasblasen, die man austreten liefs, zu erkennen gaben, eine große Menge Salzsäuregas beigemischt enthielt.

Um den Gehalt an Salzsäure quantitativ zu bestimmen, wurde das Gas über Quecksilber in eine kleine in Millimeter eingetheilte und calibrierte trockene Glasglocke übergefüllt und das gemessene Volumen so lange mit einer Kugel von wasserhaltigem phosphorsauren Natron und zuletzt mit einer Kalikugel behandelt, bis die Salzsäure absorbiert war, der Rückstand in ein größeres Eudiometer gebracht und mit Sauerstoff verbrannt.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilber- säule über d. Wanne	Barom.	Corr. Vol. b. 0° C. u. 1 ^m Druck
Anfängl. Volumen (trocken) . . .	103,6	18,9°	47,2mm	752,5mm	68,35
Nach Absorption d. HCl (trocken) . .	55,1	18,8	95,0	755,1	34,00
Nach d. Ueberfüllen i. g. Eudiom. (feht.)	116,1	18,8	439,2	755,0	32,50
Nach Zulassung von O (feucht) . . .	362,5	19,0	186,6	754,8	187,05
Nach der Verbren- nung *) (feucht)	281,5	19,1	269,8	753,7	123,00
Nach Absorption d. CO ₂ (trocken) . .	186,1	19,8	367,3	753,2	66,95
Nach Zulassung von H (trocken) . . .	462,3	20,0	86,5	752,4	286,90
Nach der Verbren- nung (feucht) . .	240,2	20,0	311,6	752,0	94,70

*) Die Verbrennung war mit einer so heftigen Wärmeentwicklung verbunden, daß Quecksilber sich verflüchtigte und die Innenwand des

Bei der großen Schwierigkeit, die das Chlor- und Methylgas enthaltenden Röhren von absolut gleicher Capacität zu erhalten und da es ferner unvermeidlich ist, daß nicht beim Zusammenfügen

Eudiometers stellenweise mit einer schwarzen Metallhaut überzog. Gleichzeitig wurde eine große Menge Chlor frei, von dem das rückständige Gas eine tief gelbe Farbe annahm. Es wurde nachher vom Quecksilber vollständig absorbiert, wobei sich der schwarze Beschlag in weißes Quecksilberchlorür verwandelte.

Nach einer früheren Beobachtung von Bunsen (Annalen der Chemie Bd. XLVI, S. 33) soll sich der Wasserstoff bemerkbarer chlorhaltiger Gase durch eudiometrische Verpuffung mit Sauerstoff nicht bestimmen lassen, weil die dabei erzeugte Salzsäure zum Theil unter Ausscheidung von Chlor zersetzt wird. Wenn, im scheinbaren Widerspruch mit dieser Thatsache, bei der obigen Analyse, wie sich aus den Daten derselben ergibt, eine vollständige Verbrennung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs Statt gefunden hat, so liegt der Grund dieser Erscheinung unstreitig in der die Entzündung des Gases begleitenden starken Wärmeentwicklung. Wie sehr die Verbrennlichkeit des Salzsäuregases mit der Verbrennungstemperatur zunimmt, geht aus folgenden eudiometrischen Versuchen hervor, in denen Salzsäuregas mit Knallgas und Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen verbrannt wurde.

Versuch I.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilber- säule über d. Wanne	Bar.	Corr. Vol b. 0° C. u. 1 ^m Druck
Sauerstoffgas (trocken)	172,3	21,2°	382,4 ^{mm}	748,9 ^{mm}	63,1
Nach Zulassung von Knallgas (trocken) . . .	285,5	21,2	265,9	748,0	137,6
Nach Zulassung von Salzsäuregas (trocken) . . .	362,2	21,2	187,4	746,9	202,7
Nach der Verbren- nung (feucht) . . .	237,7	21,2	316,5	746,9	102,3
Nach Zulassung von Wasser (feucht) . . .	170,0	21,2	367,0	746,9	61,2
+ 1,5 ^{mm} = 21 ^{mm} Wasserdruck.					

Die Explosion durch den electrischen Funken war im obigen Falle sehr schwach und die geringe Menge des ausgeschiedenen Chlors gab sich kaum durch seine Farbe zu erkennen. In dem nächsten Versuche, wo ein kleines Volumen Salzsäure mit einem viel größern Volumen Knallgas und weniger überschüssigen Sauerstoff, als zuvor, verbrannt wurde, war die Entzündung von einer weit stärkern Wärmentwicke-

beider kleine Antheile atmosphärischer Luft eingeschlossen werden, darf man von der vorstehenden Analyse keine absolute Genauigkeit erwarten. Die Resultate gewähren indessen hinreichende Anhaltspunkte, um die atomistische Zusammensetzung des neuen chlorhaltigen Products sicher zu stellen.

Es ergibt sich daraus zunächst, daß die Mischung aus gleichen Volumen Salzsäuregas und des andern Products besteht. Die Verbrennung des nach Absorption der Kohlensäure gebliebenen Rückstandes mit Wasserstoff zeigt, daß dieselbe

lung begleitet. Es fand dabei Sublimation des Quecksilbers und eine reichliche Ausscheidung von Chlor Statt.

Versuch II.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilber- säule über d. Wanne	Bar.	Corr. Vol. b. 0° C. u. 1 ^m Druck
Knallgas (trocken)	305,4	21,4°	251,2 ^{mm}	746,8 ^{mm}	140,4
Nach Zulassung von O (trocken) . . .	353,0	21,4	199,8	746,2	178,8
Nach Zulassung von Salzsäureg. (trock.)	405,6	21,4	146,1	745,8	225,6
Nach der Verbren- nung (feucht) . .	119,6	21,5	435,2	742,9	32,0
Nach Zulassung von Wasser (feucht) .	111,1	21,5	419,8	742,9	31,3
+					
2 ^{mm} = 26 ^{mm}					
Wasserdruck.					

Wenn gleich jene beiden Versuche keine absolute Genauigkeit gewähren, weil die letzten Ablesungen über Wasser geschahen, so sind sie doch hinlänglich beweisend für die ausgesprochene Behauptung. Bei dem ersten Versuch, in welchem 65 Vol. Salzsäuregas mit 74,5 Vol. Knallgas und 63,1 Vol. Sauerstoff verbrannt wurden, verschwanden vom letzteren nur 1,9 Vol. Es waren also von 65 Vol. Salzsäure nur 7,6 Vol. zerlegt.

Im zweiten Versuch wurden 46,8 Vol. Salzsäure mit 140,4 Vol. Knallgas und 38,4 Vol. Sauerstoff vermischt und bei der Verbrennung 7,1 Vol. Sauerstoff verzehrt. Von 46,8 Vol. Salzsäure blieben demnach nur 18,4 Vol. unzersetzt übrig. Im ersten Falle war kaum $\frac{1}{5}$ Vol., im zweiten über $\frac{2}{5}$ Vol. der angewandten Salzsäure verbrannt.

noch 2,8 Vol. Stickstoff enthielt; demnach sind dem verbrannten Gasvolumen = 32,55 gegen 3,5 Vol. atmosphärischer Luft beigemischt gewesen, abgesehen von derjenigen Menge des Stickstoffs, die sich bei der Verbrennung zu Salpetersäure oxydirt, also der Beobachtung entzogen haben mufs. Nach Abzug dieser 3,5 Vol. Luft bleiben 29,0 Vol. des eigentlichen brennbaren Gases, welche der Analyse zu Folge 90,4 Vol. Sauerstoff consumirt und damit 56,0 Vol. Kohlensäure erzeugt haben.

Da, wie der Versuch gezeigt hat, 1 Vol. Methylgas mit 1 Vol. Chlor sich in 1 Vol. Salzsäuregas ($= \frac{1}{2}$ Vol. H + $\frac{1}{2}$ Vol. Cl) und 1 Vol. eines andern Gases verwandelt, so mufs letzteres offenbar aus $\frac{1}{2}$ Vol. Chlor und 1 Vol. Methyl minus $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff bestehen und sein specifisches Gewicht mufs = 2,226 seyn :

1 Vol. Kohlendampf	0,82922
2 $\frac{1}{2}$ „ Wasserstoff	0,17270
$\frac{1}{2}$ „ Chlor	1,22445
<hr/>	
Condensirt zu 1 Volumen	2,22637.

Dies ist aber die Condensation und Zusammensetzung des Chloräthyls. Der Rechnung zu Folge erfordert 1 Vol. desselben 3,25 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung und erzeugt 2 Vol. Kohlensäure; die obige Analyse hat damit in hinlänglicher Uebereinstimmung 3,12 Vol. verbrannten Sauerstoffs und 1,93 Vol. der gebildeten Kohlensäure auf 1 Vol. des brennbaren Gases ergeben.

Wenn gleich jenes Gas in seiner Zusammensetzung, der Condensation seiner Elemente und folglich seinem specifischen Gewichte mit dem Chloräthyl genau übereinstimmt, so ist es dennoch nicht derselbe Körper, sondern nur eine isomere Verbindung. Denn während das Chloräthyl unter $+ 12^{\circ}$ C. liquid wird und bei $- 18^{\circ}$ C. krystallisirt *), so behält jenes Gas, durch eine Kugel von phosphorsaurem Natron von Salzsäure befreit

*) Löwig, Chemie der org. Verbindungen 2. Aufl. Bd. II. S. 434.

und durch eine Kalikugel entwässert, selbst bei -18° C. seinen Aggregatzustand unverändert bei. Auch unterscheiden sie sich, jedoch weniger bestimmt, durch ihre verschiedene Auflöslichkeit in Wasser, welches vom Chloräthyl ein gleiches Volumen aufnimmt, von dem andern Gase aber bei einer Temperatur von $+19^{\circ}$ C. und $\frac{7}{8}$ Atmosphärendruck Wasser nahe sein zweifaches Volumen absorbt.

Es ist kaum zu bezweifeln, daß jene bemerkenswerthe Isomerie in einer von der rationellen Zusammensetzung des Chloräthyls abweichenden Gruppierung der Atome ihren Grund hat. Vielleicht ist der neue gasförmige Körper eine gepaarte Verbindung des Methyls mit einem andern Atom Methyl, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten wird $= C_2 H_3 \cdot C_2 \left(\begin{smallmatrix} H_2 \\ Cl \end{smallmatrix} \right)$. Ob und in wie weit diese Hypothese richtig ist, muß durch spätere Versuche ermittelt werden.

Uebrigens zeigt jenes Gas manche Uebereinstimmung mit dem Chloräthyl; es besitzt einen sehr verwandten Geruch, verbrennt wie jenes unter Bildung von Salzsäuredämpfen mit smaragdgrüner Flamme und wird von einem Uebermaße von Chlor im Sonnenlichte in einen festen, camphorartigen Körper verwandelt, welcher ohne Zweifel Chlorkohlenstoff $= C_2 Cl_3$ ist. Wir haben aus Mangel an Material seine Eigenschaften nicht weiter studirt.

Kyanäthin.

Wenn man von 1 Atom Cyanäthyl 1 Atom Methyl abzieht, so bleibt das Glied $C_2 H_2 Cy$ übrig, welches sich offenbar in der zähen gelblichen Masse befinden muß, die bei der Darstellung des Methyls an der Stelle des Kaliums zurückbleibt. Es ist uns leider bis jetzt nicht gelungen, zu ermitteln, welche Verbindung jener Körper, oder wenigstens die Gruppe $C_2 H_2$ eingeht. Behandelt man nämlich den Rückstand mit Wasser,

so erhält man in der Auflösung eine reichliche Menge Cyankalium und außerdem eine weißse unlösliche Substanz, welche indessen, wie aus den nachfolgenden Beobachtungen hervorgeht, außer allem Zusammenhange mit der gesuchten Verbindung steht.

Jene in Wasser unlösliche Substanz, welche wegen ihrer merkwürdigen Beziehungen zu dem Cyanäthyl unsere Aufmerksamkeit im hohen Grade in Anspruch nahm, wurde, durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Cyankalium und Cyanäthyl befreit, in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten setzten sich daraus kleine perlmutterglänzende Krystallblättchen ab, welche bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung zeigten.

0,3557 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt*) 0,856 Grm. Kohlensäure und 0,300 Grm. Wasser.

*) Bei dieser und den nachfolgenden Analysen wurde nach beendeter Verbrennung mit Kupferoxyd, durch Erhitzen von geschmolzenem überchlorsaurem Kali, welches sich im hinteren Theile der Röhre befand und durch einen ausgeglühten Asbestpfropfen von dem Kupferoxyd getrennt war, ein Strom von Sauerstoff über das reducirte Kupfer geleitet.

Ueberchlorsaures Kali eignet sich dazu besser, als das chlorsaure Salz, weil bei ersterem die Gasentwicklung viel gleichmäßiger und zu Anfang weniger stürmisch ist. Der Kaliapparat war außerdem mit einem kleinen, Stücke von geschmolzenem Kalihydrat enthaltenden, Röhrchen versehen, um die von den die Kalilauge durchstreichenden Luftblasen fortgeführten Wasserdämpfe zu absorbiren. Beide wurden zusammen gewogen. Zuletzt wenn der Kaliapparat vom Chlorcalciumrohr getrennt war, wurde durch Saugen der im ersten möglicher Weise noch enthaltene freie Sauerstoff durch atmosphärische Luft ersetzt.

Manche sehr kohlenstoffreiche Verbindungen lassen sich mit bloßem Kupferoxyd ohne Sauerstoffgas nie vollständig verbrennen. Benzol, Naphtalin und ähnliche flüchtige, kohlenstoffreiche Körper gaben, mit Kupferoxyd allein verbrannt, im Durchschnitt $\frac{1}{2}$ pC. Kohlenstoff zu wenig, bei gleichzeitiger Anwendung von Sauerstoff jedoch fast absolut genaue Resultate. Jener Verlust scheint durch die Bildung von Kohlenkupfer veranlaßt zu werden.

0,2055 Grm. gaben 0,495 Grm. Kohlensäure und 0,171 Grm. Wasser.

Die Bestimmung des Stickstoffgehalts, nach Bunsens Methode durch Glühen einer unbestimmten Menge Substanz mit Kupferoxyd und metall. Kupfer in einer stickstofffreien evacuirten und darauf hermetisch verschlossenen Glasröhre ausgeführt, gab folgende Daten :

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilber- säule über d. Wanne	Bar.	Corr. Vol. b. 0° C. u. 1 ^m Druck
Gesamtvolumen CO ₂ +N (feucht)	185,1°	20,9	370,4mm	753,9mm	62,81
Nach Absorption d. CO ₂ (feucht)	40,8	20,8	517,4	755,8	9,04

Daraus ergibt sich das Verhältniß der Kohlensäure zum Stickstoff = 6 : 1,009.

Procentische Zusammensetzung : (C = 75; H = 12,5).

	berechnet	gefunden	
C ₆	65,5	65,6	65,6
H ₅	9,1	9,3	9,2
N	25,4	25,5	25,5
	100,0	100,4	100,3.

Die analysirte Verbindung hat demnach die Zusammensetzung des Cyanäthyls. Sie ist jedoch weit entfernt, irgend eine Eigenschaft mit jenem zu theilen. Sie löst sich in allen Säuren mit Leichtigkeit auf, giebt damit in Wasser und Alkohol lösliche, theilweise schön krystallisirende Salze und wird daraus durch Kali, Ammoniak und die kohlensauren Alkalien unverändert gefällt, kurz sie ist eine organische Basis.

Wir nennen sie *Kyanäthin*, um damit an ihre Abstammung vom Cyanäthyl zu erinnern. Die Formel des Cyanäthyls entspricht jedoch nicht der atomistischen Zusammensetzung des

Kyanäthins, sondern muß, wie sich aus der Analyse seiner Salze ergibt, verdreifacht werden. Ein Atom dieser Basis besteht demnach aus : $C_{18} H_{15} N_3$.

Das *Kyanäthin* ist im reinen Zustande eine weißse, geruch- und fast ganz geschmacklose flüchtige Substanz, schmilzt bei ohngefähr $190^{\circ} C.$ und fängt nahe bei $280^{\circ} C.$ an zu sieden, wobei sie jedoch eine partielle Zersetzung erleidet. Sie ist in Alkohol in fast allen Verhältnissen löslich, im kalten Wasser sehr wenig, in kochendem Wasser leichter löslich und scheidet sich aus letzterem, wie erwähnt, beim langsamen Erkalten in kleinen irisirenden Krystallblättchen ab. Die warme wässrige Lösung zeigt eine schwache, aber deutlich alkalische Reaction. Die Basis kann anhaltend mit Kalilauge gekocht werden, ohne die Zersetzung des Cyanäthyls und überhaupt ohne eine Veränderung zu erleiden. Wird sie damit zur Trockne verdampft und im Silbertiegel zum Schmelzen erhitzt, so sublimirt der größte Theil derselben unverändert ab, ohne daß der Rückstand geschwärzt wird.

Die Salze des Kyanäthins haben durchgehends einen bitterlichen herben Geschmack und sind alle in Wasser und Alkohol löslich.

Das *salpetersaure Kyanäthin* $= C_{18} H_{15} N_3 HO, NO_3$ durch Auflösung der Basis in verdünnter Salpetersäure erhalten, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in großen farblosen Prismen; es reagirt nach dem Umkrystallisiren vollkommen neutral. Die Analyse des bei $100^{\circ} C.$ getrockneten Salzes hat folgende Zahlen gegeben.

0,401 Grm. gaben 0,699 Grm. Kohlensäure und 0,256 Grm. Wasser.

Zwei nach Bünsens Methode ausgeführte Stickstoffbestimmungen lieferten folgende Resultate :

I.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilber- säule über d. Wanne	Bar.	Corr. Vol. b. 0° C. u. 1 ^m Druck
Anfängl. Volumen CO ₂ + N (feucht)	132,0	21,2°	134,6mm	746,9mm	72,74
Nach Absorption der CO ₂ (feucht)	28,2	21,2°	236,8	746,9	13,30

II.

Anfängl. Volumen CO ₂ + N (feucht)	134,7	18,4°	130,0mm	745,3mm	75,76
Nach Absorption der CO ₂ (trocken)	28,5	17,9	235,0	750,9	13,80.

Daraus berechnet sich das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickstoff =

$$(I) \quad 4,5 : 1,007.$$

$$(II) \quad 4,5 : 1,002.$$

Procentische Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
C ₁₈	47,4	47,5
H ₁₆	7,0	7,0
N ₄	24,5	24,6
O ₆	21,1	„
	<hr/> 100,0.	

Das schwefelsaure und salzsaure Kyanäthin sind in Wasser sehr lösliche, nicht krystallisirbare Salze. Das essigsäure Salz verliert beim Abdampfen auch im Vacuum Essigsäure und verwandelt sich in eine unlösliche basische Verbindung. Das oxalsaure Salz, durch Neutralisation der Säure mit einem Ueberschuss der Basis erhalten, giebt beim freiwilligen Verdunsten der filtrirten Lösung grosse, wohl gebildete, prismatische Krystalle. Auch das chlorkohlendithionsaure Salz hat grosse Neigung zu krystallisiren.

Wie das Ammoniak und die organischen Basen bildet das salzsaure Kyanäthin mit Platinchlorid ein Doppelsalz von aus-

gezeichneter Schönheit, welches sich in Form eines gelblich rothen krystallinischen Niederschlags abscheidet, wenn concentrirte Lösungen beider vermischt werden. Es ist in Alkohol, auch in einer Mischung von Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser schwieriger löslich und krystallisirt daraus beim langsamen Verdunsten in großen rubinrothen Octaedern. Die alkoholische Auflösung erleidet beim Kochen eine Zersetzung, in Folge deren sich Chlorplatinammonium bildet.

Der obige Niederschlag mit kaltem Wasser einige Male ausgewaschen, darauf zwischen Filtrirpapier gepresst und bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,797 Grm. in einem Porcellantiegel mit Alkohol befeuchtet und nach dessen Verbrennung anhaltend stark geglüht, lieferten 0,209 Grm. Platin.

0,427 Grm. gaben 0,456 Grm. Kohlensäure und 0,169 Grm. Wasser.

Zusammensetzung : $\text{PtCl}_2 + \text{C}_{18} \text{H}_{15} \text{N}_3, \text{HCl}$.

	berechnet	gefunden
C_{18}	29,1	29,1
H_{15}	4,3	4,4
N_3	11,4	"
Cl_2	28,7	"
Pt	26,5	26,2
<hr/>		
	100,0.	

Wir haben uns vergebens bemüht, die Umstände zu ermitteln, welche die merkwürdige Umsetzung der Elemente des Cyanäthyls zu Kyanäthin bedingen. Alle Versuche, letzteres auf einem andern Wege, als dem bezeichneten, darzustellen, sind fruchtlos geblieben. Selbst als wir das obige Verfahren dahin abänderten, daß wir, anstatt das Cyanäthyl tropfenweise auf das Kalium fallen zu lassen, letzteres in Cyanäthyl warfen,

bildete sich zwar Methylgas und Cyankalium, aber kaum eine Spur jener Basis. Cyanäthyl erleidet eben so wenig die gehoffte Veränderung, wenn man es in einer hermetisch verschlossenen starken Glasröhre für sich oder mit trockenem Cyankalium gemengt bis zu 240° C. erhitzt; es bleibt dabei völlig unverändert. Uebrigens ist auch die nach dem angegebenen Verfahren erhaltene Menge der Basis sehr gering, sie beträgt nur wenige Procente vom angewandten Cyanäthyl.

Es ist schwer, sich von der rationellen Zusammensetzung des Kyanäthins einen Begriff zu machen. Um darüber eine Hypothese aufzustellen, welche es dem Anilin anreihet, der wir jedoch gegenwärtig nicht den mindesten Werth beilegen, so kann man sich vorstellen, dafs es gleich jenem ein gepaartes Amid sey, in dessen Paarling zwei Aeq. Wasserstoff durch zwei Aeq. Cyan vertreten sind $= C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_{13} \\ Cy_2 \end{matrix} \right\} . NH_2$. Ueber den Werth oder Unwerth dieser Ansicht müssen künftige Beobachtungen entscheiden.

Die vorstehenden Versuche sind im Laboratorium des Hrn. Prof. Bunsen angestellt, welcher uns während unseres Aufenthalts in *Marburg* die Benutzung desselben freundschaftlichst gestattete. Möge es uns erlaubt seyn, ihm hier für die vielfältigen Beweise seiner Güte und seines Wohlwollens unsern wärmsten Dank abzustatten.