

Mikroskop nur sehr spärliche Epithelien entdecken, reagirte völlig neutral. Die quantitative Analyse nach der von Lehmann angedeuteten Methode wurde von Hrn. stud. Vogtenberger vorgenommen; ich stelle das Ergebnifs mit dem der Analyse einer Pythongalle (diese Ann. CII, 92) hier zusammen:

	Galle des Wels	Galle der Pythonschlange
Wasser	94,48	90,42
Feste Stoffe	5,52	9,58
	100,00	100,00
Wasser	94,48	90,42
Gallensaure Salze	3,63	8,46
Fett	0,23	0,03
Gallenschleim mit Farbstoff	1,48	0,89.

Die gereinigten gallensauren Salze ergaben mit einer Mischung von NO^5BaO und CO^2BaO geglüht bei der Pythongalle 6,04 pC. Schwefel, bei der Gallen des Wels nur 5,12 pC. S. Ich sehe in diesem ansehnlich geringeren Schwefelgehalte der Silurusgalle eine Bestätigung eines Resultates von Scherer (Würzburger Verh., Bd. VII, S. 269), der unlängst auf anderem Wege zu dem Schlusse (bei der Gallen des Stöhrs) gekommen war, dafs in der *Fischgalle* neben allerdings weit vorherrschender Taurocholsäure doch auch *etwas Glycocholsäure* vorhanden sei.

Ueber einige neue Aethylverbindungen, welche Alkalimetalle enthalten; von J. A. Wanklyn.

Die so bemerkenswerthen Eigenschaften der Klasse von Verbindungen, zu welcher das Kakodyl und das Zinkäthyl gehören, haben mit Recht das Interesse der Chemiker in

ungewöhnlichem Grade den s. g. metallhaltigen organischen Verbindungen zugewendet. Mir ward dadurch Veranlassung, zu untersuchen, ob jene Klasse nicht auch solche Glieder einschliesse, in deren Zusammensetzung Alkalimetalle eingehen. Es konnte als fraglich betrachtet werden, ob nicht eine Verbindung zwischen einem so mächtig electropositiven Körper, wie Kalium oder Natrium, einerseits und einem Kohlenwasserstoff-Radical andererseits unmögliche Bedingungen involvire. Eine Antwort auf diese Frage schien nicht nutzlos zu sein, und einen Beitrag zu dem Vorrath von Thatsachen abzugeben, welcher uns einst Aufklärung über die Bedingungen chemischer Verbindungen verspricht.

Meine Untersuchungen in dieser Richtung haben mich bereits dahin geführt, Verbindungen des Aethyls mit Kalium, Natrium und Lithium hervorzubringen. Ich habe mich auch überzeugt, dafs eine ähnliche Calciumverbindung existirt, und ich habe ferner Verbindungen, welche Methyl an der Stelle des Aethyls enthalten, dargestellt.

Natriumäthyl.

Zur Darstellung dieser Verbindung schien es das nächstliegende, das Verfahren in Anwendung zu bringen, nach welchem sich die entsprechende Zinkverbindung erhalten läfst. Eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung des Natriums auf Jodäthyl wurde demgemäfs ausgeführt. Hinsichtlich der Darstellung von Natriumäthyl wurden hierbei negative Resultate erhalten; doch ergaben sich zu gleicher Zeit mehrere Thatsachen von einigem Interesse, die ich hier anführen will.

Ganz reines Jodäthyl wirkt auf Natrium bei Temperaturen, welche 100° C. nicht übersteigen, fast gar nicht ein. Eben so verhält sich Aether, in welchem, wenn er vollkommen

wasserfrei ist, Natrium bis zum Schmelzen erhitzt werden kann, ohne sich zu oxydiren*).

Gerade so, wie die Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl durch die gleichzeitige Anwendung von Aether befördert wird, ist es auch bei der Einwirkung des Natriums. Werden Jodäthyl, Aether und Natrium zusammengebracht, so beginnt, sowohl in der Kälte als auch bei 100°, sofort die Bildung einer blauen Modification von Jodnatrium, dessen Menge dann zunimmt. Aber niemals konnte ich hierbei Anzeigen für die Bildung von Natriumäthyl wahrnehmen.

Läfst man Zink auf Jodäthyl, das mit Aether gemischt ist, einwirken, so entsteht eine Verbindung von Zinkäthyl mit Jodzink, und bei der nachherigen Destillation wird diese Verbindung zu Zinkäthyl und Jodzink gespalten; wird hingegen das nicht destillierte Product mit Wasser behandelt, so erhält man Jodzink und Zinkoxyd — letzteres in dem Mafse, als sich Zinkäthyl bei der Operation gebildet hatte**).

Durch diese Thatsache geleitet, untersuchte ich das bei der Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Jodäthyl und Aether in der Kälte sich bildende Product. Diefs war Jodnatrium, ergab aber weder freies noch kohlen-saures Natron. Ich schlofs hieraus, dafs es unmöglich ist, Natriumäthyl nach einem ähnlichen Verfahren, wie Zinkäthyl, darzustellen.

*) Gerhardt sagt in seinem *Traité de chimie organique* (T. II, p. 274), dafs Aether durch Kalium oder Natrium langsam unter Wasserstoffentwicklung angegriffen wird. Der Widerspruch dieser Angabe mit dem, was ich oben sage, scheint darauf zu beruhen, dafs der Aether mit sehr grofser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Wendet man *Natrium* an, so läfst sich keine Wasserstoffentwicklung beobachten, wenn man das Alkalimetall und den Aether in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade erhitzt.

***) Vgl. Frankland's Abhandlung über Zinkäthyl in den *Phil. Trans. of the R. Soc. f. 1855*, 259 (diese *Annalen* XCV, 28).

Vor einigen Monaten machte ich die Wahrnehmung, daß Kalium und Natrium das Zinkäthyl zersetzen, in der Art, daß ein Theil des Zinks durch das angewendete Alkalimetall ersetzt wird.

Natriumäthyl wurde nun in folgender Weise dargestellt. Eine Röhre von weichem Glase wurde am einen Ende verschlossen und mit Steinkohlengas gefüllt. In diese Röhre wurde ein einzelnes reines Stück Natrium gebracht, ihr oberes Ende mit dem Finger verschlossen und sie nun — noch mit Steinkohlengas gefüllt — etwa in ihrer Mitte ausgezogen und der ausgezogene Theil zweimal rechtwinkelig umgebogen.

Reines Zinkäthyl, etwa das 10fache Gewicht von dem des Natriums betragend, wurde nun in die Röhre gebracht, und diese vor dem Löthrohr zugeschmolzen. Die so verschlossene Röhre wurde dann in kaltes Wasser gestellt und darin während einiger Tage, unter zeitweisem vorsichtigem Umschütteln, stehen gelassen.

Während dieser Zeit zeigte der Inhalt der Röhre folgende Veränderungen: Das Natrium bekleidete sich mit Zink und verschwand allmählig; zugleich verminderte sich das Gesamtvolum des festen und flüssigen Inhalts der Röhre erheblich. Die Flüssigkeit wurde zähe; sie sonderte sich manchmal zu zwei nicht mit einander mischbaren Schichten, wurde aber bei weiterem Vorschreiten der Einwirkung wieder gleichartig. Gasentwicklung hatte nicht statt. Nach Verlauf einiger Tage enthielt die Röhre metallisches Zink und eine klare farblose Flüssigkeit. Das Gewicht des ersteren wurde bestimmt; dasselbe entsprach dem des in Lösung gegangenen Natriums, so fern je 1 Aeq. Zink durch 1 Aeq. sich lösenden Natriums ausgefällt wurde.

Die farblose Flüssigkeit wurde nun genauer untersucht. Sie bestand aus Zinkäthyl, welches eine Verbindung von

Zinkäthyl mit Natriumäthyl in Lösung hielt. Sie war in hohem Grade entzündlich, begann der Luft ausgesetzt explosionsartig zu verbrennen und hinterließ einen stark alkalisch reagirenden Rückstand.

Das Arbeiten mit dieser Flüssigkeit bot, bei der großen Neigung derselben sich zu oxydiren, erhebliche Schwierigkeiten. Sie mußte in Glaskügelchen, die vorher mit trockenem Wasserstoffgas oder Steinkohlengas gefüllt waren, gebracht werden, und da sie durch Hitze theilweise zersetzt wurde, waren Röhren mit doppelten Kugeln anzuwenden, so daß die zu erhitzende Kugel nicht zugleich die die Flüssigkeit aufnehmende war. (Beistehende Figur verdeutlicht, wie hierbei verfahren wurde. *a* und *b* sind zwei Glaskügelchen, die durch ein Haarröhrchen verbunden sind; *b* läuft außerdem noch in ein längeres Haarröhrchen *bg* aus. Um eine Portion jener Flüssigkeit aufzusaugen, wurde, nach Anfüllen des Apparats mit trockenem Steinkohlengas oder Wasserstoffgas und Wägen desselben, das Kügelchen *a* stark erhitzt und die Spitze *g* in die Flüssigkeit getaucht; bei dem Abkühlen von *a* stieg die Flüssigkeit in das Kügelchen *b*, und dann konnte das Aufgesogene durch Schmelzen des Glases bei *g* und zwischen *a* und *b* in *b* abgeschlossen werden, ohne der Einwirkung von Hitze ausgesetzt zu sein. Durch wiederholte Wägungen der verschiedenen Theile des Apparats nach dem Zuschmelzen liefs sich das Gewicht der in *b* eingeschlossenen Flüssigkeit ermitteln.)



Die Flüssigkeit schied bei dem Erkalten auf 0° große Mengen schöner Krystalle ab, rhombischer Tafeln, die oft eine beträchtliche Größe erreichten. Liefs man die Flüssigkeit in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas abdunsten, so lange Zinkäthyl überging, so blieb ein Rückstand

von Krystallen, welcher bei etwa 27° schmolz aber nach dem Schmelzen bei dem Erkalten selbst um mehrere Grade unter den Schmelzpunkt noch flüssig blieb. Die auf letztere Weise erhaltenen Krystalle wurden analysirt und es ergab sich, dafs sie 2 Aeq. Zink auf je 1 Aeq. Natrium enthielten. Es zeigte sich weiter, dafs die analysirte Substanz sich bereits beträchtlich oxydirt hatte, was bei den Manipulationen, die zum Abwägen der für die Analyse bestimmten Krystalle nöthig sind, schwer zu vermeiden war.

I. 0,1827 Grm. der Krystalle gaben 0,0642 Grm. Zinkoxyd und 0,0727 Grm. schwefelsaures Natron.

II. 0,0875 Grm. der Krystalle gaben, über Quecksilber mit einigen Tropfen Wasser in Berührung gebracht, 28,60 Cubikcentimeter (bei 0° und 760^{mm} Druck) reines Aethylwasserstoffgas.

In Procenten :

	I.	II.
Natrium	12,89	—
Zink	28,20	—
Aethylwasserstoff	—	43,9.

Eine eudiometrische Analyse des Aethylwasserstoffgases, das durch Einwirkung von Wasser auf die Krystalle hervor gebracht war, ergab :

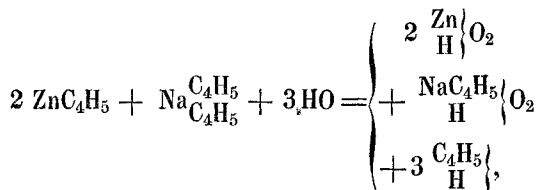
Vol. des angewendeten Gases	Contraction	Kohlensäure
17,386	: 43,32	: 34,81
= 1	: 2,492	: 2,002.

Für Aethylwasserstoffgas sind diese Verhältnisse theoretisch :

1	: 2,5	: 2,0.
---	-------	--------

Danach, dafs die Krystalle nur 43,9 pC. Aethylwasserstoff ergaben, war es möglich, dafs sie $2 \text{ZnC}_4\text{H}_5 + \text{Na} \begin{Bmatrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{Bmatrix}$ oder dafs sie $2 \text{ZnC}_4\text{H}_5 + \text{NaC}_4\text{H}_5$, in mehr oder weniger oxydirtem Zustande, seien.

Wäre das erstere der Fall, so müßten bei Einwirkung von Wasser 3 Aeq. Aethylwasserstoff, 2 Aeq. Zinkoxydhydrat und 1 Aeq. Natriumäthyl-Oxyd gebildet werden :



und in der That stimmen die Resultate der Analysen mit den Anforderungen dieser Hypothese überein.

Die Krystalle waren indessen ohne Zweifel schon theilweise oxydirt, und vergeblich wurde nach Natriumäthyl-Oxyd oder dem Hydrat desselben in der Flüssigkeit gesucht, welche bei der Behandlung mit Wasser resultirte.

Um das Mengenverhältniß des Aethyls zum Natrium im Natriumäthyl festzustellen, analysirte ich nun, statt der Krystalle, die klare Flüssigkeit, die Lösung der Krystalle in Zinkäthyl. Hierbei liefs sich der Einfluß etwaiger Oxydation jedenfalls sehr verringern.

Eine neue Portion Zinkäthyl wurde in der oben angegebenen Weise mit Natrium zusammengebracht und einige Tage damit in Berührung gelassen. Als die Einwirkung so weit vorgeschritten war, dafs sich eine klare, bei dem Erkalten um einige Grade in schönen rhombischen Tafeln krystallisirende Flüssigkeit gebildet hatte, wurde etwas von derselben in die oben beschriebenen Glaskugeln gebracht und darin abgewogen. Damit wurden folgende Bestimmungen gemacht.

Die Menge Aethylwasserstoff, die sich bei der Einwirkung von Wasser auf diese Flüssigkeit bildete, wurde ermittelt. Ein ein bekanntes Gewicht der Flüssigkeit enthaltendes Glaskügelchen wurde in einem mit Quecksilber gefüllten Eu-

diometer aufsteigen gelassen und darin zertrümmert. Wasser, und in einigen Fällen Aetznatron, wurde dann aufsteigen gelassen, und wenn die Einwirkung vollendet war, wurde das Volum des entwickelten Gases abgelesen. Bei den folgenden Versuchen wurden verschiedene Eudiometerröhren angewendet.

- I. 0,1763 Grm. Flüssigkeit gaben eine Quantität Aethylwasserstoff, die aus folgenden Ablesungen sich ableiten läßt.

Temperatur 19^o,5 C. Barometerstand . . 753,7^{mm}.

Im Eudiometer : Stand der Wasserschichte bis 390 ;
 oberer Stand des Quecksilbers . . . 418,8 ;
 unterer " " " . . . 657,5.

Hieraus leiten sich ab :

102,8 CC. Gas (trocken) bei 19,5^o u. 496,0^{mm} Druck.
 = 62,62 " " " " 0^o " 760 " "
 0,45 " " , Correction für das von der Wasserschichte absorbirte Gas.

63,07 CC., entsprechend 0,084609 Grm. Aethylwasserstoff, = 47,99 pC.

- II. 0,1810 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,0861 Grm. Aethylwasserstoff.
 III. 0,1900 Grm. gaben 0,0897 Grm. Aethylwasserstoff.
 IV. 0,1647 Grm. Flüssigkeit gaben 0,0387 Grm. schwefelsaures Natron.
 V. 0,2080 Grm. gaben 0,0485 Grm. schwefelsaures Natron.

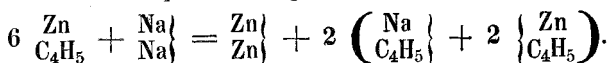
Nach Procenten :

	Aethylwasserstoff	Natrium
I.	47,99	—
II.	47,59	—
III.	47,22	—
IV.	—	7,61
V.	—	7,55.

Eine Mischung von ZnC_4H_5 mit NaC_4H_5 , welche 7,6 pC. Natrium enthält, sollte theoretisch 50,31 pC. Aethylwasserstoff geben. Im Mittel wurden bei den eben angeführten Versuchen 47,60 pC. erhalten.

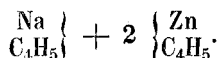
Erwägt man, dafs eine 1 pC. betragende Oxydation die procentische Menge des Aethylwasserstoffs um fast $2\frac{1}{2}$ pC. herabdrückt, und die grofse Schwierigkeit Oxydation zu vermeiden, so mufs man zugestehen, dafs die Versuchsergebnisse hinlänglich mit der von der eben gegebenen Formel geforderten Zahl übereinstimmen.

Die Formel NaC_4H_5 für Natriumäthyl wird weiter noch bestätigt durch folgende, durch directe Versuche festgestellte Thatsache. Wirkt Natrium auf reines Zinkäthyl ein, so entwickelt sich kein Gas, und für je 1 Aeq. sich lösenden Natriums wird 1 Aeq. Zink ausgefällt :



Ich zweifle hiernach nicht daran, dafs die Formel des Natriumäthyls = $\begin{array}{c} \text{Na} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array}$ und der des Zinkäthyls analog ist, und dafs ersteres auf je 1 Aeq. Natrium 1 Aeq. Aethyl enthält.

Die Krystalle enthalten, nach den oben angegebenen Analysen :



Viele Versuche wurden angestellt, das Natriumäthyl frei von Zinkäthyl zu erhalten, doch ohne Erfolg. Es gelang eben so wenig, das Natriumäthyl von den Krystallen abzu-destilliren, als es möglich war, alles Zinkäthyl abzu-destilliren und einen reinen Rückstand von Natriumäthyl zu gewinnen. Werden die Krystalle in einem Kölbchen mäfsig erwärmt, so entwickelt sich Gas und es bleibt metallisches Natrium zugleich mit metallischem Zink zurück, aber der Rückstand ist

nicht kohlenstoffhaltig. Diese Reduction einer Natriumverbindung lediglich durch Hitze steht, wie ich glaube, isolirt und gleichsam wie eine chemische Anomalie da.

Werden die Krystalle mit Kalium im Wasserbade erhitzt, so tritt plötzlich Gasentwicklung auf und es resultirt metallisches Zink zugleich mit einer flüssigen Legirung von Zink und Kalium. Werden die Krystalle mit überschüssigem Natrium im Wasserbade erhitzt, so tritt gleichfalls Gasentwicklung ein.

Es möchte hiernach scheinen, dafs für die Existenz des Natriumäthyls die Verbindung desselben mit Zinkäthyl nothwendig ist.

Die anderen Reactionen der Krystalle $\left. \begin{array}{l} \text{NaC}_4\text{H}_5 \\ 2 \text{ZnC}_4\text{H}_5 \end{array} \right\}$ sind folgende :

Mit Wasser entwickeln sie reines Aethylwasserstoffgas, unter Bildung von Zinkoxyd- und Natronhydrat. Eine Analyse des Gases wurde oben gegeben, und ich kann noch hinzufügen, dafs dasselbe in Alkohol vollständig löslich, somit nicht etwa eine Mischung gleicher Aequivalente Aethyl und Wasserstoff ist.

Mit Kohlensäure geben die Krystalle propionsaures Natron*). Die Einwirkung findet statt, ohne dafs Aethyl oder ein anderes Gas entwickelt wird, was mit der dem Natriumäthyl oben beigelegten Formel vollkommen in Einklang steht.

Auch Kohlenoxyd wirkt auf die Krystalle ein; mit der Untersuchung dieser Reaction bin ich eben beschäftigt. Sauerstoff, Chlor u. a. wirken, wie ich glaube, darauf in entsprechender Weise wie auf Zinkäthyl ein; doch habe ich das Verhalten der Krystalle gegen diese Körper noch nicht genauer untersucht.

*) Vgl. diese Annalen CVII, 125.

Cyngas wird durch die Lösung dieser Krystalle in Zinkäthyl sofort absorbirt, unter Bildung einer braunen Lösung.

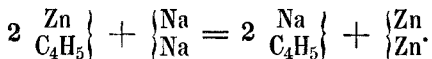
Kaliumäthyl.

Kalium wirkt auf Zinkäthyl noch energischer ein, als Natrium. So viel ich bis jetzt ermittelt habe, ist der Vorgang in beiden Fällen ein sehr ähnlicher. Gerade so, wie bei Anwendung von Natrium, erhielt ich Krystalle, die in überschüssigem Zinkäthyl leicht löslich waren und viel Kalium enthielten. Ich hoffe später Genaueres über diese Verbindung mittheilen zu können.

Auch das Lithium giebt bei Einwirkung auf Zinkäthyl eine krystallinische Verbindung.

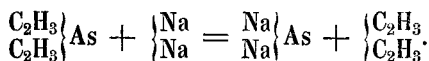
Unter den Metallen der alkalischen Erden, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, habe ich mit Calcium und mit Magnesium Versuche angestellt. Das Calcium scheint sofort auf Zinkäthyl einzuwirken, während das Magnesium selbst bei der Temperatur des Wasserbads nicht darauf einwirkt.

Da die in dieser Abhandlung besprochene Art der Einwirkung anscheinend einzig in ihrer Art dasteht, mag sie noch in etwas allgemeinerer Weise betrachtet werden.

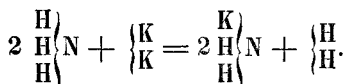


Diese Reaction läßt sich als eine electrochemische Zersetzung betrachten, als ein gewöhnlicher Fall von Ausscheidung eines Metalls durch ein electropositiveres. Hier bildet das Aethyl den electronegativen und das Zink den electropositiven Bestandtheil der Verbindung; Natrium ist electropositiver als Zink und tritt deshalb an die Stelle desselben.

Verfolgt man diese Ansicht weiter und namentlich für den Fall, daß eine metallhaltige organische Verbindung ein Metall enthält, welches weniger electropositiv ist als das damit verbundene Kohlenwasserstoff-Radical, so könnte man erwarten, daß dieses Radical selbst durch die Einwirkung von Kalium oder Natrium ausgeschieden und ersetzt würde. Kakodyl z. B. sollte Methyl und Natriumarsenid bilden :

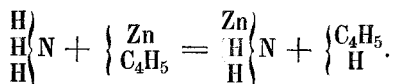


Ein hierher gehöriger Fall ist die bekannte Einwirkung der Alkalimetalle auf Ammoniak :



Es ist anzunehmen, daß in dem Ammoniak der Stickstoff den electronegativen Bestandtheil ausmacht.

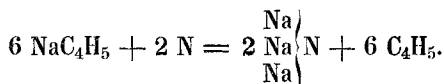
Gleicher Art ist die Einwirkung von Zinkäthyl auf Ammoniak*) :



Es läßt sich weiter schliessen : Gerade so, wie der positive Bestandtheil Ersetzung durch eine positivere Substanz zuläßt, läßt sich für den negativen Bestandtheil erwarten, daß er durch eine negativere Substanz ersetzbar sei. Und in der That giebt die Einwirkung von Chlor und von Sauerstoff auf Zinkäthyl Beispiele für diese letztere Schlußfolgerung ab.

*) Vgl. Frankland's Aufsatz über die Einwirkung des Zinkäthyls auf Ammoniak und von dem letzteren sich ableitende Verbindungen in den Proceedings of the R. Soc. 1857 (wir werden diese, bis jetzt nur in kurzer Anzeige der Resultate vorliegende Untersuchung später ausführlich mittheilen. D. R.).

Ganz im Einklang mit unserer Auffassung würde also eine Reaction wie die folgende sein :



Die vorstehenden Untersuchungen sind in Prof. Bunsen's Laboratorium in Heidelberg ausgeführt worden.

Ueber die Bildung der Hyperoxyde organischer Säureradicale;

von *B. C. Brodie.*

Die Untersuchungen Gerhardt's haben die große Aehnlichkeit dargethan, welche zwischen den einbasischen organischen Säuren und den Protoxyden der Metalle statt hat. Das Chloracetyl entspricht einem Chlormetall, das s. g. Essigsäurehydrat und die wasserfreie Essigsäure entsprechen einem Oxydhydrat und einem wasserfreien Oxyd. Diesen Untersuchungen sind andere gefolgt, die in der stetigen Entwicklung dieser Ansichten ihren Ursprung hatten. Folgende Entdeckung erweitert und bestätigt diese Analogieen. Ich kann dieser Reihe von Verbindungen ein neues Glied hinzufügen, die Hyperoxyde organischer Säureradicale, die Verbindung in der Acetylreihe z. B., welche dem Wasserstoffhyperoxyd oder dem Baryumhyperoxyd entspricht. Von diesen merkwürdigen Verbindungen habe ich zwei dargestellt: das Benzoyl- und das Acetylhyperoxyd; aber das Verfahren, nach welchem dieselben erhalten wurden, ist ohne Zweifel