

Untersuchungen über die metallhaltigen organischen Radicale ;

von *A. Cahours.*

(Schluß der S. 221 abgebrochenen Abhandlung.)

*Einwirkung des Jodäthyls und Jodmethyls auf die Verbindungen des Phosphors mit Metallen *).*

Die so bestimmt hervortretenden Analogieen, welche für Arsen und Phosphor wahrgenommen werden, leiteten natürlich zu der Vermuthung, daß die Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf die Verbindungen des Phosphors mit Metallen Resultate ergeben möge, welche den im vorhergehenden Theil dieser Abhandlung dargelegten vergleichbar seien. Meine Versuche haben diese Vermuthung vollständig bestätigt.

Gießt man Jodäthyl oder Jodmethyl auf Phosphorkalium oder Phosphornatrium, so erfolgt bald eine so lebhaftere Einwirkung, daß, wenn man nicht die Vorsicht brauchte, in einer Atmosphäre von indifferentem Gas (Kohlensäure z. B.) zu operiren, die sich bildenden Producte zur Entzündung kommen und die Operation zu einer gefährlichen machen würden.

Bei der gegenseitigen Einwirkung von Jodmethyl und Phosphorkalium oder Phosphornatrium bilden sich wenigstens drei Producte, und zwar zwei flüssige, deren eines — das flüchtigere, sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht von selbst entzündende — die Eigenschaften und die

*) Vorgängige Mittheilungen über einige Resultate dieser Untersuchungen wurden in diese *Annalen* CXII, 231 aufgenommen.

Zusammensetzung des Trimethylphosphins besitzt, während das andere — weniger farblose, weniger flüchtige, sich an der Luft von selbst entzündende — die dem Kakodyl entsprechende Verbindung in der Phosphor-Reihe ist. Die feste und krystallisirbare Substanz, welche sich, namentlich bei Anwendung von überschüssigem Jodmethyl, in ziemlich beträchtlicher Menge bildet, ist Nichts Anderes als Jod-Phosphomethylum.

Da die Darstellung der Verbindungen des Phosphors mit Kalium und Natrium durch directe Vereinigung dieser Substanzen etwas gefährlich ist, namentlich wenn man mit gröfseren Mengen operirt, so mußten wir, Hofmann und ich, bei unseren Untersuchungen über die Phosphorbasen sicherere und weniger gefährliche Bereitungsweisen aufsuchen, als die auf der gegenseitigen Einwirkung von Jodäthyl oder Jodmethyl und Phosphorkalium oder Phosphornatrium beruhenden sind. Wir untersuchten damals die so einfache Einwirkung des Dreifach-Chlorphosphors auf Zinkmethyl oder Zinkäthyl, eine mannichfacher Anwendungen fähige Einwirkung, welche durch einfache Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft die Aethyl- und Methylverbindungen einer großen Zahl unzerlegbarer Substanzen zu erhalten gestattet, welche Verbindungen jedesmal dann, wenn sie nicht dem Sättigungsverhältnifs gemäß zusammengesetzt sind, sich wie wahre zusammengesetzte Radicale verhalten.

Da die Verbindungen des Phosphors mit den Alkalimetallen jetzt, Dank den neueren Untersuchungen Vigier's, sich sehr leicht, ohne Gefahr und im Zustande feiner Zertheilung (was sie für solche Einwirkungen sehr geeignet macht) erhalten lassen, so glaubte ich meine früheren Versuche zum Zweck ihrer Bestätigung und Vervollständigung wieder aufnehmen zu müssen.

Nach Vigier läßt sich das Phosphornatrium in Form eines feinen schwarzen Pulvers in folgender Weise darstellen. Man bringt Phosphorstücke in gut entwässertes Steinöl oder Benzol, und erwärmt gelinde; dann setzt man allmählig Natriumkügelchen zu, und zerdrückt die feste Substanz mittelst eines geeignet geformten Spatels. Der Kohlenwasserstoff wird dann abgegossen und durch Schwefelkohlenstoff ersetzt, welcher den überschüssig angewendeten (freien) Phosphor auflöst, dessen letzte Spuren man mittelst wiederholten Waschens beseitigt. Man trocknet dann das Pulver im Wasserbad in einem Strom von Wasserstoffgas, bis der Schwefelkohlenstoff vollständig ausgetrieben ist. Nach so geschehener Reinigung des schwarzen Pulvers versieht man die es enthaltende Retorte mit einer zweifach tubulirten Vorlage, und nachdem man den ganzen Apparat mit Wasserstoff- oder Kohlensäuregas gefüllt hat, läßt man das Jodäthyl tropfenweise mit dem Phosphornatrium in Berührung treten, so daß dieses vollständig davon benetzt wird. Bald erhitzt sich das Gemische, und bei der Destillation geht in die Vorlage eine Flüssigkeit über, die sich in Berührung mit der Luft von selbst entzündet und durch fractionirte Destillation in mehrere Substanzen zerlegen läßt. Da ich aus den Eigenschaften dieser Körper ihre vollständige Identität mit den vor einigen Jahren von Hofmann und mir untersuchten erkannte, so glaubte ich nicht die Analyse derselben ausführen zu müssen. Ich habe im Gegentheil alle meine Aufmerksamkeit der Einwirkung des Jodäthyls und Jodmethyls auf die Verbindungen des Phosphors mit schweren Metallen zugewendet.

Krystallinisches Phosphorzink, von Vigier dargestellt, wurde zusammen mit Jodäthyl in Röhren von grünem Glas eingeschmolzen, die dann 24 Stunden lang im Oelbad auf 170 bis 180° erhitzt wurden. Nach dem vollständigen Erkalten der Röhren wurden die Spitzen derselben abgebrochen;

es strömte hierbei eine geringe Menge Gas aus. Die Röhren enthielten nun eine zähe Substanz, über welcher eine dünne Schichte einer farblosen durchsichtigen, sehr flüchtigen Flüssigkeit stand. Durch Erschöpfen des Inhalts der Röhren mit siedendem Alkohol und Eindampfen der alkoholischen Lösung im Sandbad würde eine gelbliche gummiartige Masse erhalten, welche kein Anzeichen von Krystallisation erkennen liefs. Diese Masse löst sich in verdünntem Alkohol zu einer amberfarbigen Flüssigkeit, welche bei freiwilligem Verdunsten unter einer Glasglocke über Schwefelsäure schöne gelbliche Krystalle giebt, die mit den durch die Einwirkung von Jodäthyl auf Arsenszink erhaltenen isomorph sind. Auch ihre Zusammensetzung ist eine analoge; sie entspricht, wie die folgenden Zahlen ergeben, der Formel $P(C_4H_5)_4J, ZnJ$:

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	21,75	C_{16}	96	22,12
Wasserstoff	4,75	H_{20}	20	4,61
Phosphor	—	P	31	7,14
Zink	—	Zn	33	7,61
Jod	58,69	J_2	254	58,52
			434	100,00.

Werden die eben beschriebenen Krystalle mit siedender concentrirter Kalilauge behandelt, so scheidet sich ein schweres, beim Erkalten erstarrendes Oel aus, welches eine gewisse Menge Kali mit sich niederreißt. Um dieses zu beseitigen, pulvert man die Substanz und läßt sie dann während einiger Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, damit das ihr beigemischte Kali vollständig zu kohlensaurem Salz umgewandelt werde. Bei nachherigem Behandeln mit wasserfreiem Alkohol bleibt das kohlen saure Kali ungelöst; bei dem Verdampfen der filtrirten alkoholischen Lösung bilden sich schöne farblose Prismen, welche nach Ausweis der folgenden analytischen Bestimmungen Jod-Phosphäthylum $P(C_4H_5)_4J$, sind:

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	34,91	C ₁₆	96	35,04
Wasserstoff	7,46	H ₂₀	20	7,29
Phosphor	—	P	31	11,31
Jod	46,26	J	127	46,36
			<hr/>	<hr/>
			274	100,00.

Wird die alkalische Flüssigkeit, aus welcher sich das Jod-Phosphäthylum ausgeschieden hat, mit Salzsäure neutralisirt und die Flüssigkeit nun mit kohlensaurem Natron gefällt, so scheiden sich gallertartige weisse Flocken von wasserhaltigem kohlensaurem Zinkoxyd aus. Die Krystalle, deren Bildung bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphorzink eben besprochen wurde, sind somit eine Verbindung von Jodzink und Jod-Phosphäthylum, in welcher das letztere eine ähnliche Rolle, wie Jodkalium z. B., spielt.

Wenn man, nach dem Erschöpfen des in den Röhren enthaltenen Rohproducts mittelst Alkohol, die Flüssigkeit im Sandbad bis zu Syrupconsistenz eindampft und dann diese Masse über Aetzkalistücke destillirt, so geht eine ganz eigenthümlich riechende ölige Substanz über, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Triäthylphosphins zeigt; auf Zusatz von Jodäthyl zeigt diese ölige Substanz Temperaturerhöhung, und bald darauf erstarrt sie. Wird die so erhaltene feste Masse mit Alkohol behandelt und die Lösung verdampfen gelassen, so scheiden sich schöne Krystalle von Jod-Phosphäthylum aus (in diesen wurden 46,19 pC. J gefunden, die theoretische Menge ist 46,36 pC. J).

Wenn man die im Vorstehenden besprochene Flüssigkeit, anstatt sie zur Trockne einzudampfen um den festen Rückstand der Destillation zu unterwerfen, in einem erwärmten Trockenraum verweilen läßt, so erhält man aufer der als Hauptproduct der Einwirkung sich bildenden Substanz, deren Zusammensetzung ich oben kennen lehrte, eine zweite in

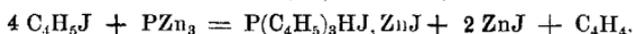
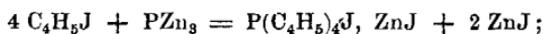
schönen Tafeln krystallisirende Verbindung, die manchmal nur in sehr geringer Menge auftritt und welche man gleichfalls als aus zwei Jodverbindungen zusammengesetzt betrachten kann, nämlich aus 1 Aeq. Jodzink und 1 Aeq. jodwasserstoffsaurem Triäthylphosphin. Die von mir bei der Analyse der letzteren krystallinischen Verbindung gefundenen Zahlen entsprechen nämlich der Formel $P(C_4H_5)_3HJ, ZnJ$:

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	17,48	C_{12}	72	17,73
Wasserstoff	4,07	H_{16}	16	3,94
Phosphor	—	P	31	7,63
Zink	—	Zn	33	8,13
Jod	62,39	J_2	254	62,57
			406	100,00.

Bei der wechselseitigen Einwirkung von Jodäthyl und Phosphorzink bilden sich somit bestimmte Verbindungen aus Jodzink und solchen Phosphorverbindungen, die der Atomgruppierung PX_5 angehören, und da bei der Destillation dieser Verbindungen mit Aetzkalistücken eine Spaltung eintritt, welche Triäthylphosphin entstehen läßt, so folgt hieraus, daß man die letztere Substanz leicht durch die Destillation des rohen Productes der Einwirkung darstellen könnte, ohne daß die vorgängige Bereitung von Zinkäthyl nöthig wäre. Obgleich nun dieses Verfahren ganz bequem ist und sich zur Darstellung kleiner Mengen der Phosphorbase vollkommen gut eignet, wird es doch für die Darstellung beträchtlicherer Quantitäten vorzuziehen sein, nach dem von Hofmann und mir angegebenen Verfahren zu arbeiten. Es genügt hierfür, die Lösung von Zinkäthyl in Aether zu bereiten, welche man so bequem in der Art erhält, daß man in kleine Stücke zerschnittene dünne Zinkblättchen auf eine Mischung von wasserfreiem Aether und Jodäthyl in zugeschmolzenen Glasröhren einwirken läßt, und die Dämpfe des Dreifach-Chlorphosphors

zu dieser Flüssigkeit, in einer Atmosphäre eines indifferenten Gases, zutreten zu lassen.

Die Bildung der im Vorstehenden beschriebenen Producte läßt sich leicht nach folgenden Gleichungen erklären :



Das Phosphorcadmium verhält sich zu Jodäthyl in derselben Weise, wie das Jodzink. Durch Behandlung des Einwirkungsproductes mit Alkohol erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher sich Krystalle ausscheiden, die man durch Auspressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren reinigt. Werden diese Krystalle mit concentrirter Aetzkalkilösung behandelt, so scheidet sich eine ölige, zu einer krystallinischen Masse erstarrende Substanz aus, welche alle Eigenschaften des Jod-Phosphäthyliums hat. Die zur Trockne eingedampfte Flüssigkeit läßt einen Rückstand, welcher bei der Destillation über Aetzkalkstücke Triäthylphosphin giebt.

Diese Versuche zeigen deutlichst, daß das Jodäthyl sich gegen Phosphormetalle in derselben Weise wie gegen Arsenmetalle verhält, welches Ergebnifs sich bei Berücksichtigung der engen Analogieen zwischen Phosphor und Arsen leicht voraussehen liefs.

Das Jodmethyl giebt bei der Einwirkung auf Phosphormetalle ganz ähnliche Resultate, wie die eben beschriebenen sind. Es bilden sich auch wieder Doppelverbindungen, in welchen das Jod-Phosphomethylum als basisches Jodmetall fungirt und aus denen man es leicht mittelst concentrirter alkalischer Laugen, in welchen es unlöslich ist, abscheiden kann. Bei der Destillation über Aetzkalkstücke zersetzen sich diese Doppelverbindungen und geben eine sehr flüchtige, gegen 40° siedende Flüssigkeit von durchdringendem, äußerst haftendem Geruch; diese Flüssigkeit ist Trimethylphosphin.

Die im Vorstehenden beschriebenen Resultate knüpfen den Phosphor und das Arsen mit einem Bande mehr zusammen, welche beiden Elemente in ihrem chemischen Verhalten den vollständigsten Parallelismus zeigen.

Ich habe mich damit begnügt, festzustellen, dafs unter den eben beschriebenen Umständen sich Trimethylphosphin und Triäthylphosphin, Jod-Phosphomethylium und Jod-Phosphäthylum bilden; Hofmann wird die Untersuchung dieser merkwürdigen Körper, über welche er bereits so ausgedehnte und interessante Forschungen veröffentlicht hat, weiter verfolgen. Ich hatte bei dieser Arbeit nur Ein Ziel: zu zeigen, dafs der Phosphor gerade so wie das Arsen eine Reihe von Verbindungen bilden kann, welche den Atomgruppierungen PX_3 und PX_5 angehören, deren letztere ein Sättigungsverhältnifs ausdrückt welches nicht überschritten werden kann, und deren erstere das Maximum der Stabilität zeigt und somit auch das Verhältnifs, zu welchen alle diese Verbindungen bei der Einwirkung von Wärme oder eines anderen ihre Beständigkeit störenden Einflusses zurückgeführt werden.

Da die Jodverbindungen des Phosphomethyliums und des Phosphäthyliums die deutlichsten Analogieen mit dem Jodkalium zeigen, und das Phosphäthylum sich als intermediäre Substanz zwischen das Aethylammonium und das Arsenäthylum stellt, so glaubte ich, dafs sich Dreifach-Jodverbindungen, die den im Vorhergehenden beschriebenen isomorph seien, mit Leichtigkeit darstellen lassen mögten. Ich konnte aber leider, statt deutlich krystallisirter Verbindungen, nur Producte von zäher Consistenz erhalten. Als ich 2 Aeq. Jod zu 1 Aeq. Jod-Phosphäthylum setzte und das Gemische der Destillation unterwarf, erhielt ich Jodäthyl und eine sehr schwere jodhaltige Flüssigkeit. Bei der nur geringen Menge des letzteren Productes konnte ich nicht eine genügende

Reinigung desselben vornehmen; es ergab 58,1 pC. Jod, während sich für eine dem Kakodyl der Aethylreihe entsprechende Verbindung $C_8H_{10}PJ = P(C_4H_5)_2J$ 58,79 pC. J berechnen. Bei Anwendung eines Ueberschusses an Jod wird das Aethyl in der Form von Jodäthyl vollständig ausgeschieden, und als Endproduct erhält man Jodphosphor.

Da der Stickstoff, der Phosphor, das Arsen und das Antimon fähig sind, Verbindungen von der Form RX_5 hervorzubringen, und da es erfahrungsgemäß möglich ist, Producte sich bilden zu lassen in denen 4 Aeq. Methyl, Aethyl oder anderes Radical zusammen mit 1 Mol. Chlor, Jod, Schwefel oder Sauerstoff enthalten sind, so konnte man hoffen, Verbindungen zu erhalten, die den eben erwähnten analog seien aber das Aeq. Chlor oder Jod durch ein weiteres Aeq. Methyl oder Aethyl ersetzt enthalten. Die Schwierigkeit bestand darin, die Umstände festzustellen unter welchen ein chemisches Gleichgewicht möglich sei. Man weiß z. B., dafs, während man den Fünffach-Chlorphosphor nicht nur isoliren, sondern auch destilliren und ziemlich weit über seine Siedetemperatur erhitzen kann ohne dafs er auch nur die geringste Zersetzung erleidet, das Fünffach-Chlorantimon bei der Destillation eine allmälige Zersetzung erleidet und in die viel beständigere Verbindung Dreifach-Chlorantimon überzugehen strebt, und dafs man bis jetzt die Bildung der entsprechenden Stickstoff- und Arsenverbindungen noch nicht bewirken konnte.

Da die Existenz analoger Aethyl- oder Methylverbindungen keinerlei Unwahrscheinlichkeit bot, so stellte ich mir die Frage, ob sich nicht durch die wechselseitige Einwirkung von Jod-Arsenmethylum und Zinkmethyl die Verbindung $AsMe_5$ darstellen lasse. Ich brachte eine gewisse Menge

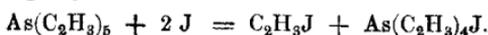
Zinkmethyl in eine vorher mit Kohlensäuregas gefüllte kleine Glasretorte und setzte dann allmählig kleine Krystalle von Jod-Arsenmethylum durch den Tubulus zu. Sobald die beiden Substanzen in Berührung kommen, erfolgt eine sehr lebhaft e Einwirkung, unter Bildung von Jodzink und Entwicklung von Gasblasen. Bei Destillation des Gemisches erhielt ich in der kalt gehaltenen Vorlage eine an das Trimethylarsin erinnernd riechende Flüssigkeit, welche keinen constanten Siedepunkt zeigte. Bei einer nochmaligen Rectification gingen mehr als vier Fünftel gegen 70° über, die aus reinem Trimethylarsin bestanden. Die letzten Portionen ergaben nahezu die Zusammensetzung der Verbindung $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_3)_5$, wie aus folgenden analytischen Bestimmungen hervorgeht :

	gefunden		berechnet		
Kohlenstoff	39,24	39,18	C_{10}	60	40,0
Wasserstoff	10,21	10,14	H_{15}	15	10,0
Arsen	—	—	As	75	50,0
				150	100,0.

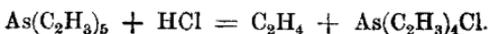
Dafs bei den Analysen ein kleinerer Kohlenstoffgehalt, als der theoretische, gefunden wurde, beruht offenbar auf der Schwierigkeit, dieses Product von den letzten Spuren Trimethylarsin vollständig zu befreien, welche Schwierigkeit noch dadurch vergrößert wurde, dafs mir nur eine kleine Menge Substanz zur Disposition stand. Uebrigens läfst sich aus dem sogleich zu besprechenden chemischen Verhalten die wahre Zusammensetzung dieses Körpers in viel bestimmterer Weise folgern, als aus den eben mitgetheilten analytischen Bestimmungen.

Läfst man nämlich Jod vorsichtig auf diesen Körper einwirken, so tritt Entfärbung ein, Jodmethyl verflüchtigt sich und man erhält eine in Wasser lösliche, bei dem Verdunster der Lösung in Würfeln krystallisirende und die Eigenschafter

des Jod-Arsenmethyliums zeigende Substanz. Dieser sehr einfache Vorgang erklärt sich nach der Gleichung :



Die Einwirkung von Salzsäure ergibt analoge Resultate ; es ist :



Jener unter den beschriebenen Umständen sich nur in sehr geringer Menge bildende Körper würde somit die dem Sättigungsverhältnifs entsprechend zusammengesetzte Verbindung von Arsen und Methyl sein. Unfähig (wie jeder Körper, welcher bereits dem Sättigungsverhältnifs entsprechend zusammengesetzt ist), sich mit Chlor, Jod oder Sauerstoff zu vereinigen, würde sich dieser Körper bei der Einwirkung dieser Agentien unter Bildung von Verbindungen, die demselben Typus angehören, spalten. Er ist sehr wenig beständig, wie sich dieß nicht anders erwarten läßt und woraus sich erklärt, daß sich bei der gegenseitigen Einwirkung von Jod-Arsenmethylium und Zinkmethyl fast nur Trimethylarsin bildet.

Das Jod-Stibmethylium gab mir bei seiner Einwirkung auf Zinkmethyl ganz analoge Resultate. Das hauptsächlichste Product der Einwirkung ist Trimethylstibin; die Verbindung $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3)_5$ bildet sich auch hier nur in ganz kleiner Menge. Diese Beobachtung ist übrigens ganz im Einklang mit dem, was Buckton in neuerer Zeit mitgetheilt hat *).

Ist es nicht eine wohl beachtenswerthe Thatsache, daß ein unzerlegbares Radical wie das Arsen, welches die Eigenschaft besitzt Säuren zu bilden und diese Eigenschaft auch noch nach successiver Vereinigung mit 1 und 2 Mol. Methyl beibehält, durch die Vereinigung mit 4 Mol. desselben Körpers ein zusammengesetztes Radical entstehen läßt, das mit

*) Chem. Soc. Qu. Journ. XIII, 115.

Sauerstoff eine an Stärke mit den Alkalien wetteifernde Base bilden kann, und endlich durch die Aufnahme eines fünften Mol. Methyl eine Verbindung liefert, welche gänzlich unfähig ist sich mit anderen Substanzen zu vereinigen?

Wenn wir ein mit der Fähigkeit, Säuren zu bilden, begabtes einfaches Radical (Arsen) und die verschiedenen homologen Kohlenwasserstoffe (Methyl, Aethyl u. s. w.) eine Reihe von Verbindungen bilden sehen, welche so vollständig die Eigenschaften der Alkalimetalle besitzen und in ihrem chemischen Verhalten solche Aehnlichkeiten zeigen, dafs ihre Geschichte eine Copie von der dieser Metalle genannt werden darf: ist man dann nicht berechtigt zu der Frage, ob nicht auch diese Metalle zusammengesetzte Substanzen sein mögen, deren Bestandtheile mit solcher Kraft zusammengehalten sind, dafs wir mit den jetzt uns zu Gebote stehenden Mitteln eine Trennung derselben nicht bewirken können?

Die Betrachtung der aus Zinn und Methyl oder Aethyl zusammengesetzten Verbindungen würde uns zu ganz ähnlichen Schlufsfolgerungen führen.

Da die Radicale AsMe_4 und AsAe_4 , deren Atomgewichte 135 und 191 nahezu das $3\frac{1}{2}$ - und das 5fache von dem des Kaliums sind, dem Kali vergleichbare Oxyde bilden, so erklärt sich nun leicht, wie das neuerdings von Kirchhoff und Bunsen entdeckte Metall, das Cäsium, obgleich sein Atomgewicht 123,35 aufserhalb der Proportion der Metalle dieser Gruppe steht, doch wie sie mit Sauerstoff eines der stärksten Alkalien bilden kann.

Wir sind daran gewöhnt, die Metalle mit den kleineren Aequivalentgewichten starke electropositive Eigenschaften besitzen zu sehen, während die mit höherem Atomgewicht eine grofse Neigung zur Bildung mehr electronegativer Oxyde, Schwefelverbindungen und Chlorverbindungen zeigen, was sie den nicht-metallischen Elementen näher rückt; doch

bilden das Blei und das Silber, deren Aequivalentgewicht ein sehr hohes ist, durch ihre Vereinigung mit Sauerstoff so stark basische Verbindungen, dafs diese die stärksten Säuren neutralisiren.

Jedem unzerlegbaren Körper kommt somit eine eigenthümliche, von dem Aequivalentgewicht unabhängige Tendenz des chemischen Verhaltens zu.

Einige, welche man in die Abtheilung der s. g. Metalloïde gestellt hat, haben eine grofse Neigung sich höher zu oxydiren um starke Säuren zu bilden; so der Schwefel, der Phosphor, das Arsen. Diejenigen, welche die Abtheilung der Metalle ausmachen, streben Verbindungen zu bilden, deren wenigst sauerstoffhaltige die beständigsten sind. Bei diesen Verbindungen zeigt sich, im Gegensatz zu den vorhergehenden, eine basische Tendenz, welche um so gröfsere Stärke zeigt, je mehr man sich dem Kalium nähert, wie dies für die unter dem Namen der Alkalimetalle bezeichnete Gruppe beobachtet wird. Ohne uns diese Tendenzen und Befähigungen erklären zu können, welche die unzerlegbaren Körper in Beziehung auf Säuren- und Basenbildung zeigen, will ich hier nur das hervorheben, dafs bei den derselben Familie angehörigen Körpern die electropositive Tendenz in dem Mafse wächst, wie das Aequivalentgewicht steigt, was die folgende Zusammenstellung nachweist :

<i>Schwefel</i>	}	bilden mit Sauerstoff sehr starke Säuren.
<i>Selen</i>		
<i>Tellur</i>		
<i>Phosphor</i>	}	bilden mit O sehr starke Säuren.
<i>Arsen</i>		
<i>Antimon</i>		bildet eine schwache Säure, ein indifferentes Oxyd.
<i>Wismuth</i>		bildet eine schwache Säure, ein basischeres Oxyd.

<i>Calcium</i>	bildet eine starke Base.
<i>Strontium</i>	bildet eine stärkere Base.
<i>Baryum</i>	bildet eine stärkere Base.
<i>Lithium</i>	bildet eine starke Base.
<i>Natrium</i>	bildet eine stärkere Base.
<i>Kalium</i>	bildet eine stärkere Base.

Ich glaube in den vorstehenden Untersuchungen genugsam nachgewiesen zu haben, daß, da jeder einfache Körper fähig ist, durch seine Vereinigung mit anderen gleichfalls unzerlegbaren Substanzen eine sehr beschränkte Zahl von Verbindungen zu bilden, für jeden solchen Körper eine Sättigungsgrenze existirt, welche unter den verschiedenen Umständen, unter welchen man die an der Bildung dieser Verbindungen Antheil nehmenden Substanzen zusammenbringen kann, niemals sich überschreiten läßt. Diese dem Grenzverhältniß entsprechend zusammengesetzte Verbindung, die von jedem einfachen Körper gebildet werden kann, ist nicht immer die mit dem Maximum der Stabilität begabte, wie sich an zahlreichen Beispielen nachweisen ließe, und selbst für Körper aus derselben Familie erhält man oft sich entgegengesetzte Resultate.

Das Arsen bildet z. B. mit Sauerstoff zwei Verbindungen: die arsenige Säure und die Arsensäure, welche den beiden Atomgruppierungen AsX_3 und AsX_5 entsprechend zusammengesetzt sind. Es lassen sich nun mit dem Chlor, Brom, Wasserstoff u. a. Verbindungen, die der zweiten Atomgruppierung entsprechend zusammengesetzt sind, nicht hervorbringen, und wenn man die Sauerstoffverbindungen näher betrachtet, so erkennt man, daß die zweite Atomgruppierung weniger beständig als die erstere ist, da jene in diese bei

der Einwirkung der Hitze unter Abgabe von 2 Mol. Sauerstoff überzugehen strebt.

Für den Phosphor, welcher mit dem Arsen sonst so enge Analogieen zeigt, findet gerade das Gegentheil statt, sofern die phosphorige Säure Phosphor sich verflüchtigen läßt um in Phosphorsäure überzugehen.

Da die beständigste unter den Verbindungen, welche ein einfacher Körper durch seine Vereinigung mit anderen einfachen Körpern bildet, wenn sie nicht schon dem Sättigungsverhältniß entsprechend zusammengesetzt ist, eine gewisse Zahl von Aequivalenten des zweiten Körpers, welcher darin enthalten ist, oder anderer analoger Substanzen zur Erreichung dieses Sättigungsverhältnisses aufnehmen kann : so verhält sich jene Verbindung in den Fällen, wo sie eine Reihe weiterer Verbindungen eingehen und aus diesen wieder ohne Veränderung abgeschieden werden kann, wie ein s. g. Radical, d. h. ähnlich wie eine unzerlegbare Substanz.

Das Kohlenoxyd, die schweflige Säure, das Cyan u. a. — Substanzen, die noch nicht die Sättigungsgrenze erreicht haben — können 1 Aeq. Sauerstoff oder Chlor aufnehmen, um Kohlensäure, Schwefelsäure, Cyansäure oder Chlor-Kohlenoxyd zu bilden, Verbindungen, in welchen sie die Rolle des electropositiven Bestandtheiles spielen. Sofern man durch Einwirkung anderer Körper, die mit vorwiegender Affinität zu diesem Sauerstoff oder diesem Chlor begabt sind, auf solche Verbindungen wiederum das Kohlenoxyd, die schweflige Säure oder das Cyan ganz unversehrt frei werden lassen kann, ist das Verhalten der letzteren Substanzen offenbar dem der s. g. Elemente vergleichbar, von denen sie jedoch dadurch verschieden sind, dafs wir über Einwirkungsmittel disponiren, welche uns nachweisen dafs sie zusammengesetzt sind.

Da die Zeichen CO , SO_2 , NC_2 , durch welche man die Zusammensetzung der drei eben besprochenen Körper ausdrückt, 2 Vol. repräsentiren, so kann man durch sie, wie durch unzerlegbare Substanzen, 2 Vol. Wasserstoff in einer großen Zahl von Verbindungen ersetzen, um die verschiedenartigsten Producte entstehen zu lassen, welche noch dieselbe mechanische Gruppierung wie die ursprüngliche Verbindung besitzen, aber sehr verschiedene Eigenschaften haben werden; welches Resultat leicht zu begreifen ist, wenn man daran denkt, wie verschieden die chemischen Functionen jener Körper und die des Wasserstoffs, an dessen Stelle sie traten, sind. So wird man, wenn man in dem zweifachen Mol. Ammoniak 4 Vol. Wasserstoff durch 4 Vol. Kohlenoxyd

ersetzt, Harnstoff $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{O}_2)'' \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$ entstehen lassen, welcher nicht

mehr den Character einer schwachen Base zeigt, sondern selbst fähig ist mit basischen Oxyden bestimmte Verbindungen einzugehen; während, wenn man in dem zweifachen Mol. Ammoniak die 4 Vol. Wasserstoff durch 4 Vol. Aethylen oder eines damit homologen Kohlenwasserstoffs ersetzt, d. i. durch 4 Vol. von Körpern, deren chemische Functionen denen des Wasserstoffs vergleichbar sind, man Basen entstehen läßt, die an Stärke dem Ammoniak selbst vergleichbar sind, die in eben derselben Weise functioniren, und deren Zusammensetzung durch die

allgemeine Formel $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_{2m}\text{H}_{2m})'' \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$ ausgedrückt ist.

Die Einführung verschiedener Kohlenwasserstoffe, und namentlich der als Alkoholradicale bezeichneten, an die Stelle einer äquivalenten Menge Wasserstoff in einer Verbindung läßt nämlich Producte entstehen, in welchen die Fundamental-Eigenschaften der ursprünglichen Substanz noch ganz erhalten sind; diese Eigenschaften treten oft selbst gesteigert

hervor, welches Resultat sich nicht hätte voraussehen lassen. Während z. B. der Phosphorwasserstoff kaum wahrnehmbare basische Eigenschaften zeigt, besitzen die von ihm durch Substitution von Methyl und Aethyl an die Stelle des Wasserstoffs sich ableitenden Substanzen, das Trimethylphosphin und Triäthylphosphin, stark ausgesprochene basische Eigenschaften.

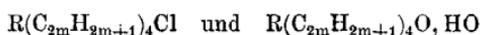
Diese Alkoholradicale scheinen ausserdem eine gröfsere Fähigkeit, als der Wasserstoff, zu besitzen, sich mit den unzerlegbaren Körpern zu vereinigen. So können das Arsen und das Antimon mit diesen Radicalen Verbindungen bilden, welche der Atomgruppierung RX_5 entsprechen, während der Wasserstoff diese Fähigkeit unter den Umständen, unter welchen man bisher eine solche Verbindung hervorzubringen suchte, nicht zu besitzen scheint.

Das Blei, das Aluminium und namentlich das Zinn bilden mit diesen Radicalen zahlreiche und leicht hervorzubringende Verbindungen, während wir keine Verbindung des Wasserstoffs mit den genannten Metallen kennen.

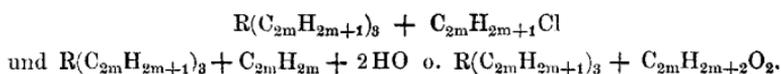
Das Studium der von den verschiedenen unzerlegbaren Körpern mit den verschiedenen Alkoholradicalen gebildeten Verbindungen läfst somit in deutlicherer Weise, als das der Wasserstoff-Verbindungen, die Analogieen hervortreten, auf welche hin man sich berechtigt glaubt, die Elemente in natürliche Familien zu gruppiren.

Die vier Körper, welche die Gruppe bilden an deren Spitze der Stickstoff steht, bieten eine ganz überzeugende Beweisführung für das eben Gesagte. Diese vier Körper geben bekanntlich ziemlich zahlreiche Verbindungen, deren Vergleichung sehr häufige Anomalieen erkennen läfst. Diefs ist z. B. der Fall für die Sauerstoff-, Chlor- und Jodverbindungen, bezüglich deren wir die auffallendsten Unähnlichkeiten wahrnehmen. Geben wir hingegen diesen vier Körpern

Gelegenheit, sich mit Alkoholradicalen zu vereinigen, so zeigen alle vier die Tendenz, Verbindungen zu bilden, welche die deutlichsten Analogieen erkennen lassen und alle der Atomgruppierung RX_5 angehören, die bei Einwirkung einer Menge von Einflüssen in die Atomgruppierung RX_3 (die für die hier betrachteten Körper mit dem Maximum der Stabilität begabte) überzugehen strebt. So spalten sich die Verbindungen von der Form *)



bei der Destillation zu



Es ist außerdem sehr bemerkenswerth, dafs die der Atomgruppierung RX_2 entsprechenden Verbindungen dieser Familie eine so grofse Affinität zu dem Sauerstoff besitzen dafs sie sich in Berührung mit der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur sofort entzünden; wie diefs z. B. die Verbindungen PH_2 , PAe_2 , $AsMc_2$ u. a. thun. Wir kennen keine entsprechende Wasserstoff- oder Methylverbindung des Stickstoffs; aber das Stickoxyd, welches derselben Atomgruppierung angehört und als die den vorhergehenden Verbindungen analoge betrachtet werden kann, nimmt auch den Sauerstoff aus der Atmosphäre rasch auf, um damit Untersalpetersäure zu bilden.

Ich habe mich in dieser Arbeit darauf beschränkt, die Existenz sehr einfacher Verbindungen kennen zu lehren, die ihrer Constitution nach den uns vertrautesten binären Verbindungen vergleichbar sind und welche man aus diesen mittelst einfacher, auf Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft gegründeter Verfahren entstehen lassen kann. Da Hofmann

*) $R = N, P, As$ o. Sb .

in einer Reihe höchst wichtiger Abhandlungen die Producte, welche aus der Einwirkung verschiedener Agentien auf diese Verbindungen hervorgehen, untersucht hat, glaubte ich, mich nicht auf ein Feld begeben zu sollen, wo mir nur eine spärliche Aehrenlese geblieben wäre; mein einziges Ziel, als ich diese Untersuchungen unternahm, war, den Mechanismus der Bildung so verschiedenartiger Producte festzustellen und eine Erklärung für ihr Verhalten zu geben, welches bei oberflächlicher Betrachtung so sonderbar erscheint, und so einfach und leicht verständlich wird, wenn man sich die Mühe nimmt, die Erscheinungen mit einiger Aufmerksamkeit zu studiren.

Ich werde nächstens darlegen, dafs die Untersuchung der Verbindungen, welche Methyl und Aethyl mit dem Schwefel und den ihm analogen Elementen (Selen, Tellur) bilden, zu ganz ähnlichen Schlufsfolgerungen führt, wie die aus der Untersuchung der in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen abgeleiteten.
