

# Ueber Alkylverbindungen des Cadmiums und des Magnesiums;

von *Philipp Löhr* \*).

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen mitgetheilt von *Lothar Meyer*).

(Eingelaufen den 8. August 1890.)

Schon im Frühjahr 1889 hat Herr Ph. Löhr eine auf meine Veranlassung unternommene ausgedehnte Reihe von Versuchen zur Darstellung der bis jetzt so gut wie unbekannten Alkylverbindungen des Cadmiums und Magnesiums abgeschlossen, deren Ergebnisse ich hier jetzt im Auszuge mittheilen will.

## I. Cadmium.

Im Jahre 1853 erhielt E. Schüler \*\*) aus Cadmium und Jodäthyl statt einer Alkylverbindung nur Jodcadmium und einen sehr leicht flüchtigen Kohlenwasserstoff, den er für Diäthyl hielt. F. L. Sonnenschein \*\*\*) beobachtete 1856, daß das Product aus Natrium enthaltendem Cadmium und Jodäthyl einen äußerst durchdringend unangenehm an Moschus erinnernden Geruch besaß. Endlich hat in demselben Jahre J. A. Wanklyn †) aus Cadmiumblech und Jodäthyl neben viel gasförmigen Producten eine etwa zur Hälfte aus Cadmiumäthyl bestehende Flüssigkeit erhalten, welche an der Luft erst weißlich, dann braune Dämpfe ausstieß und sich darauf entzündete. Sie roch dem Zinkäthyl ähnlich und gab mit Wasser

---

\*) Inaug.-Diss. Tübingen, 1889.

\*\*) Diese Annalen **87**, 55.

\*\*\*) Journ. f. prakt. Chem, **67**, 169; Jahr. Ber. 1856, 553.

†) Chem. Soc. Qu. J. IX, 193; Jahr. Ber. 1856, 554.

Gase und einen weissen Niederschlag. Ihr Cadmiumgehalt betrug aber nur 36,8 pC. statt der für  $\text{CdAe}_2$  berechneten 65,9 pC. Andere Versuche ergaben eine nicht von selbst entzündliche Flüssigkeit, und noch andere nur feste Producte, welche sich an der Luft erhitzen und mit Wasser brausten.

War es nach diesen Ergebnissen früherer Versuche auch nicht sehr wahrscheinlich, daß eine gute Methode zur Darstellung der Alkylverbindungen des Cadmiums sich leicht ergeben werde, so erschien es doch wünschenswerth zu untersuchen, wie weit das Verhalten des Cadmiums von dem seiner beiden nahen Verwandten, Zink und Quecksilber, abweiche. Zudem war bisher nur die Darstellung seiner Aethylverbindung versucht worden, während es möglich erschien, daß andere Alkyle bessere Ergebnisse liefern würden. Es wurde daher auch die Einwirkung von Methyl- und Propyljodid auf Cadmium versucht.

Die Form, in welcher das Cadmium angewandt wurde, war von keinem sehr grofsen Einflusse. Es wurde in Stücken, als Feile, mit Natrium legirt \*) und verkupfert, natürlich stets sorgfältig getrocknet angewandt. Da sich keine erheblichen Unterschiede in der Wirkungsart herausstellten, so wurde für die meisten Versuche das Metall nur mit einer starken Beifszange zerkleinert.

Auch ein Zusatz von Essigäther wurde versucht, der bei natriumhaltigem Metall nicht wesentlich förderte, bei natriumfreiem die Wirkung merklich verzögerte.

Die Alkyljodide wurden erst drei Tage mit Chlorcalcium

---

\*) Eine Legirung von Cadmium und Natrium läßt sich am besten darstellen, indem man beide Metalle in ein Glasrohr bringt, dieses luftleer pumpt und das Cadmium allmählich in das zuvor geschmolzene Natrium gleiten läßt. Die silberweifse Legirung haftet fest am Glase; sie ist in der Kälte nicht allzuleicht oxydirbar.

getrocknet, klar abgegossen, fractionirt und über Phosphor-pentoxyd aufbewahrt.

Da in offenen Gefäßen kaum eine Wirkung stattfand, auch das Ueberleiten der Dämpfe der Jodide über erhitztes Metall zu keinem befriedigenden Ergebnifs führte, so wurden alle Versuche in zugeschmolzenen schwer schmelzbaren Röhren ausgeführt. Um dieselben evacuiren und nach der Einwirkung die entstandenen Gase aufsammeln zu können, wurden die gut getrockneten Röhren, nachdem das Metall und das in dünnwandige, möglichst vollständig gefüllte Röhrchen eingeschlossene Jodid eingebracht worden, so ausgezogen, dafs ein längerer Schlauchansatz entstand, und dieser in seiner Mitte zu einer engen, dickwandigen Capillare ausgezogen. Mittelst des oberen Theiles des Schlauchansatzes wurde nun das Rohr durch ein zwischen gelegtes Chlorcalciumrohr mit einer guten Wasserluftpumpe verbunden und ausgepumpt, darauf die Capillare abgeschmolzen und jetzt durch Schütteln das das Jodid enthaltene Röhrchen zertrümmert.

#### 1) *Methylverbindung.*

Jodmethyl wirkt auf Cadmium schon bei 90 bis 110° ein, doch ist die Wirkung langsam, so dafs, wenn kein grofser Ueberschufs von Metall angewandt wurde, bei 90° bis zum Verschwinden aller Flüssigkeit an die 100 Stunden erhitzt werden mufste; bei 100° genügten 40 bis 50, bei 110° 20 bis 25 Stunden. Das Erhitzen wurde in einem Röhrenofen der früher beschriebenen Form \*) vorgenommen, der, mit einem Müncke'schen Gasdruckregulator und dem abgeänderten B a b o'schen Thermoregulator \*\*) versehen, Tag und Nacht geheizt wurde.

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, **16**, 1092, Fig. 6.

\*\*) Daselbst 1884, **17**, 478.

Nach dem Verschwinden aller Flüssigkeit enthielten die Röhren eine weiße oder gelblichweiße krystallinische Masse vom Aussehen des Jodcadmiums und außerdem Gase unter sehr hohem Druck. Zur Verhütung von Explosionen, die wiederholt beim Oeffnen der Röhren bei gewöhnlicher Temperatur auftraten, wurden dieselben in einer Kältemischung vor dem Oeffnen stark abgekühlt. Aber auch so gelang es nicht immer, die Gase aufzusammeln, da nicht selten der dickwandige, über den Schlauchansatz und die Capillare gezogene Schlauch beim Abbrechen der feinen Spitze fortgeschleudert wurde. Es war daher nöthig, die Capillare sehr eng ausziehen, und außerdem nicht zu viel Substanz in eine Röhre zu bringen, höchstens 0,5 bis 1 g Jodid auf 10 ccm Röhreninhalt.

Die nach dem Entweichen der Gase im Rohr zurückbleibende weiße Substanz färbte sich bei Berührung mit der Luft rasch gelb, ohne jedoch sich zu entzünden oder sich sichtbar weiter zu verändern. Sie besaß einen etwas dumpfen Geruch. In Wasser geworfen, löste sie sich unter Erhitzung größtentheils auf und entwickelte ein mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas, dessen Menge jedoch sehr gering war. In verdünnten Säuren war die Masse leicht und vollständig löslich.

Zur quantitativen Analyse wurde von dem Inhalt eines Rohres ein Theil in ein mit trockener Kohlensäure gefülltes Gläschen geschüttet und mit diesem gewogen.

0,9297 g gaben 0,3419 CdO und 1,1230 AgJ. Eine zweite Analyse lieferte ähnliche Zahlen :

	Berechnet für		Gefunden	
	CdJ <sub>2</sub>	Cd(CH <sub>3</sub> )J	I.	II.
Cd	30,62	43,94	32,18	31,43
J	69,38	49,78	65,27	66,36
CH <sub>3</sub>	—	6,28	2,55	2,21 Verlust.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Masse in der Hauptsache (zu etwa 88 pC.) aus Jodcadmium und nur zum kleinen Theile (höchstens etwa 12 pC.) aus Cadmiummethyljodid bestand. Denn die im Mittel gefundenen 31,8 pC. Cd würden im Jodid 72,0 pC. Jod verlangen, während im Mittel nur 65,8 pC. gefunden wurden; der Differenz von 6,2 pC. Jod würde aber ein Gehalt von ungefähr 12 pC. Cadmiummethyljodid entsprechen, mit 0,75 pC. Methyl.

Das aufgesammelte Gas wurde von rauchender Schwefelsäure nicht verändert, enthielt also keine Olefine. Es wurde unter stark vermindertem Druck mit Sauerstoff verpufft \*), d. i. bei 150 bis 200 mm, und gab folgende, schon auf 0° und 1 m reducirte Zahlen \*\*):

A	= 6,760	29,437 = O <sub>2</sub> .
+ O <sub>2</sub>	= 36,197	15,241 = C.
n. Expl.	= 20,956	11,161 = K.
— CO <sub>2</sub>	= 9,795	28,292 = H <sub>2</sub> .
+ H <sub>2</sub>	= 38,087	28,311 = C'.
n. Expl.	= 9,776	

In dem 9,776 Vol. betragenden Reste sind nur 9,418 Vol. H<sub>2</sub>, folglich 0,358 N<sub>2</sub>. Dieser Stickstoff rührt zum Theil aus der mit dem Methyljodid in das dünnwandige Röhrchen eingeschlossenen und aus der durch die Wasserluftpumpe nicht völlig aus der großen Röhre entfernten Luft her, zum Theil aber auch aus Luft, die sich erst beim Aufsammeln dem Gase beimischt. Denn da das Gas, nachdem die Spitze der Capillare in einem übergeschobenen engen, dickwandigen Gummischlauche abgebrochen war, äußerst heftig in einem nur ganz kurze Zeit andauernden Strome entwich, so mußte, um nicht alles

\*) Diese Annalen **226**, 87 ff.

\*\*) Ueber die Berechnung dieser Gasanalysen siehe „Lothar Meyer: Die Berechnung der Gasanalysen“. Diese Annalen **226**, 115 ff. Vergl. auch W. Dittmar, Artikel: Analyse von Gasen im Neuen Handwörterbuch der Chemie **1**, 498 ff.

zu verlieren, die in dem engen Zuleitungsschlauche zum Gasometer befindliche Luft ebenfalls in den Gasansammlungsapparat gelassen werden. Die während des Erhitzens schon im Rohre befindliche Luft wird nun wahrscheinlich ihren Sauerstoff verloren haben, die nachträglich zugetretene natürlich nicht. Darnach ergibt sich eine kleine Unsicherheit der Analyse. Rechnen wir allen Stickstoff auf Luft um, so erhalten wir die Zahlen unter I, nehmen wir dagegen im Anfangsvolumen A nur Stickstoff und keinen Sauerstoff an, so ergeben sich die unter II aufgeführten :

	I.	II.
in A { Stickstoff	0,358	0,358
{ Sauerstoff	0,095	—
{ brennbares Gas B	6,307	6,402
verbr. Sauerstoff	20,095	20,000
Contraction $\mathfrak{C}$	15,241	15,241
Kohlensäure K	11,161	11,161

und daraus für einen Kohlenwasserstoff der Formel  $C_nH_{2m}$  :

	I.	II.
$n = \frac{K}{B}$	= 1,770	1,743
$m = \frac{2(\mathfrak{C} - B)}{B}$	= 2,833	2,761
2 m	= 5,67	5,52
m — n	= 1,06	1,02,

folglich nahezu : m = n + 1.

Diese Werthe zeigen, dafs nur Paraffine vorhanden waren, zu denen analytisch bekanntlich auch der Wasserstoff ( $n = o$ ) zählt, jedoch kein einfaches Paraffin, sondern ein Gemisch von mehreren.

Aus welchen Paraffinen das Gemisch besteht, entscheidet die Analyse an sich nicht. Aethan,  $C_2H_6$ , ist zu vermuthen; ein kohlenstoffärmeres Gas, das diesem beigemenget, mufs demnach die Zahlenwerthe für C und H herabgedrückt haben. Bei Annahme von freiem Wasserstoff erhalten wir :

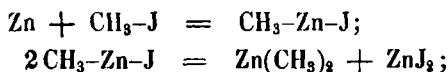
	I.	II.
Aethan	0,885	0,871,
Wasserstoff	0,115	0,129,

bei Annahme von Grubengas :

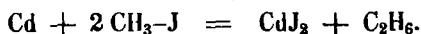
	I.	II.
Aethan	0,770	0,743,
Grubengas	0,230	0,257.

Ob  $H_2$  oder  $CH_4$  die Veranlassung der Herabdrückung der Zahlen ist, vermag die eudiometrische Analyse bekanntlich nicht zu entscheiden; ihr Ergebniss ist immer vieldeutig. Zweifellos jedoch liegt hier ein Gas vor, das der Hauptsache nach aus *Aethan* besteht und durch freien Wasserstoff oder Methan oder durch beide zugleich verunreinigt ist.

Das Cadmium verhält sich also gegen Jodmethyl wesentlich anders als Zink; denn während dieses erst Alkyljodid und aus diesem bei stärkerem Erhitzen Zinkalkyl und Zinkjodid giebt :



liefert das Cadmium in der Hauptsache Jodid und Paraffin :



Da indess die Untersuchung des festen Rückstandes im Rohre die Anwesenheit von etwas Cadmiummethyljodid wahrscheinlich gemacht hatte, so lag es nahe, zu versuchen, ob nicht durch stärkeres Erhitzen desselben eine der Umsetzung der Zinkverbindung entsprechende Reaction erzeugt werden könnte. Zu diesem Zwecke wurde ein anderes Rohr nach dem Abblasen der Gase in einem Paraffinbade langsam erhitzt, während es mit einer mit trockener Kohlensäure gefüllten Vorlage verbunden war. Als die Temperatur bis nahe auf  $110^\circ$  gestiegen war, verdichtete sich im vorderen aus dem Bade hervorragenden, etwas abwärts geneigten Ende des Rohres eine geringe Menge einer ziemlich schwer flüchtig erscheinenden Flüssigkeit. Auch als die Hitze bis auf  $260^\circ$  gesteigert wurde,

ging in die Vorlage nichts über; auch trat keine Gasentwicklung ein. Nachdem die geringe Menge Flüssigkeit aus dem Rohre durch vorsichtiges Erwärmen in die Vorlage getrieben war, wurde der Rückstand im Rohre weiter erhitzt und schmolz zu einem braunen Syrup, der beim Erkalten kristallinisch erstarrte und sich als reines Jodcadmium erwies.

Beim Auseinandernehmen des Apparates machte sich ein äußerst widerlicher, betäubender Geruch bemerkbar, an den anderer Organometalle erinnernd. Die wenigen übergegangenen Tropfen erwiesen sich als stark *cadmium*haltig; nur eine kleine Menge Jod konnte nachgewiesen werden. Diese geringe Menge der *cadmium*haltigen Flüssigkeit zeigte ganz die Eigenschaften eines Organometalls, oxydirte sich an der Luft augenblicklich und verwandelte sich äußerst schnell in eine weiße feste Masse (Alkoholat), zersetzte sich heftig mit Wasser unter starkem Aufbrausen und lebhaftem Zischen, lieferte hierbei ein mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas (Methan) und zeigte den für Organometalle so charakteristischen, entsetzlich widrigen, knoblauchartigen Geruch. Die erhaltenen Mengen von Flüssigkeit waren, wie schon gesagt, sehr gering. Um mehr zu erhalten, wurden zehn Röhren in gleicher Weise behandelt. Indefs alle diese Rohre lieferten keine größeren Mengen; stets gingen nur wenige Tropfen über und zwar immer verunreinigt durch Jodmethyl trotz angewandten Ueberschusses an Metall. Doch gelang es durch eine mühselige Arbeit schließlich ungefähr 90 bis 100 Tropfen zu erhalten, die aber zunächst noch stark jodmethylhaltig waren. Jede kleine Vorlage ward nach Aufnahme der wenigen Tropfen Flüssigkeit zugeschmolzen und wurde so bis zur Verarbeitung aufbewahrt.

Zur weiteren Reinigung der Substanz wurde aus winzigen, mit seitlichen Ansätzen versehenen Destillirkölbchen ein kleiner Colonnenapparat zusammengesetzt in der Art, daß dem ersten



Kölbchen das zweite und diesem das dritte u. s. w. als Vorlage diente. Jedes Kölbchen enthielt ein Thermometer. Nachdem dieser kleine Apparat mit trockener Kohlensäure gefüllt worden, wurden die kleinen, die Substanz enthaltenden Vorlagen, eine nach der anderen an das erste Kölbchen gelegt und ihr Inhalt in einem ganz langsamen Kohlensäurestrom in dieses übergetrieben und von diesem aus fractionirt destillirt.

Die Hauptmenge des Jodmethyls liefs sich des niedrigen Siedepunktes des letzteren wegen ( $44^{\circ}$ ) leicht von der schweren Flüssigkeit trennen, ein kleiner Theil jedoch blieb hartnäckig trotz mehrfacher Destillation zurück, was beim Arbeiten mit so kleinen Mengen nicht wohl anders zu erwarten war. Es wurden auf diese Weise einige Cubikcentimeter der metallorganischen Verbindung erhalten. Um zum Zwecke der Analyse die Flüssigkeit in kleinen Portionen aus dem Röhrchen ohne Gefahr der Zersetzung herausbringen und vor Luft und Feuchtigkeit geschützt wägen zu können, wurde sie in dünne, völlig trockene Röhrchen, die zuvor gewogen und mit Kohlensäure gefüllt waren, mittelst eines Gummiballes eingesogen.

Zunächst wurde eine quantitative Analyse ausgeführt, und da sich die Flüssigkeit noch etwas jodmethylhaltig erwies, auch die Menge des Jods ermittelt.

1. Cadmiumbestimmung. Der Wichtigkeit dieser wegen wurden 2 Analysen ausgeführt und zwar das Cadmium als Oxyd und Sulfid bestimmt.

0,1080 g	lieferten	0,0746 CdO	entsprechend	60,484 pC. Cd.
0,1426 g	"	0,1100 CdS	"	59,968 pC. Cd.
Differenz :				0,516 pC. Cd.

## 2. Jodbestimmung nach Carius.

0,1235 g gaben 0,0490 JAg entsprechend 21,4372 pC. J.

Da diese Bestimmungen mit so kleinen Mengen ausgeführt wurden, so kann man sich mit der annähernden Uebereinstimmung der beiden für Cadmium gefundenen Zahlen wohl

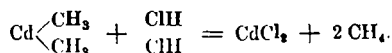
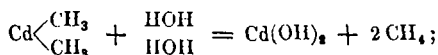
zufrieden erklären. Aus diesen beiden Werthen für Cadmium das arithmetische Mittel gezogen ergibt 60,23 pC. Cadmium. Da das Jod nur als Jodmethyl in der Flüssigkeit enthalten sein konnte, so mußten die gefundenen Procente auf Jodmethyl umgerechnet werden; sie entsprechen 23,97 pC.  $\text{JCH}_3$ . Die 60,23 pC. Cd entspr. 76,37 pC.  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ , zusammen :

$$\begin{array}{r} 23,97 \text{ Jodmethyl,} \\ 76,37 \text{ Cadmiumdimethyl} \\ \hline 100,34 \text{ pC.} \end{array}$$

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dafs wir die gesuchte Verbindung, das Cadmiumdimethyl, durch Jodmethyl verunreinigt, vor uns haben.

Die Eigenschaften dieses Cadmiummethyls sind nun folgende : Es ist eine schwere, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch, der alles Widerliche in sich vereinigt : knoblauchartig, dumpf und betäubend. Der Dampf greift die Respirationsorgane heftig an und erzeugt einen widrigen, metallischen Geschmack, der Tage lang haftet, in hohem Grade Ekel erregt und sogar Erbrechen hervorruft. Mit etwas Jodmethyl gemischt, wie es erhalten wurde, ist es bei gewöhnlicher Temperatur *nicht* selbstentzündlich, wohl aber, wenn es etwas erwärmt wird. Es oxydirt sich an der Luft äufserst schnell und geht alsbald in eine feste weifse Masse über (Cadmiummethylat) :  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2 + \text{O}_2 = \text{Cd}(\text{OCH}_3)_2$ . Mit Wasser reagirt es ungemein heftig, zwar nicht unter Feuererscheinung, doch unter starker Erhitzung und reichlicher Entwicklung eines mit schwach leuchtender Flamme brennenden Gases. Direct mit der Flamme in Berührung gebracht, entzündet sich das Cadmiummethyl augenblicklich und brennt bei Anwendung von ganz wenig Substanz mit hell leuchtender, stark rufsender Flamme unter Ausstofsen von dicken, dunkelgrün gefärbten Dämpfen; bei Anwendung von mehr Flüssigkeit werden dunkelbraunrothe, dichte Wolken

von Cadmiumoxyd ausgestoßen. Mit Wasser und verdünnten Säuren entwickelt es Gas; es wird Methan gebildet gemäß der Gleichungen :



Da nur geringe Mengen zur Verfügung standen, so war eine Gasanalyse nicht gut auszuführen, jedoch ist es wohl kaum zu bezweifeln, daß dies schwach leuchtend brennende Gas nichts anderes als Methan sein kann. Starke Salpetersäure wirkt auf das Cadmiumdimethyl gänzlich zerstörend unter lebhafter Feuererscheinung ein. Kautschuck wird von der Cadmiumverbindung genau so wie von Zinkalkylen aufgebläht und zerfressen. Der Siedepunkt dieser flüssigen Verbindung ergab sich bei 738 mm Druck als 104 bis 105° C.; bei 104,5° C. ging das meiste über; er war sehr constant, das Thermometer stieg fast augenblicklich auf die angegebene Temperatur. Es ist auffallend, daß der Siedepunkt so verhältnismäßig hoch liegt; man hätte erwarten sollen, daß er sich als zwischen denen des Zink- und Quecksilberdimethyls liegend, also zwischen 46 und 96°, erweisen würde, da das Cadmium in fast allen seinen Eigenschaften zwischen Zn und Hg liegt; aber hier zeigt sich offenbar eine Ausnahme, denn die geringe Beimengung von Methyljodid konnte den Siedepunkt nur herabdrücken; das ganz reine Präparat siedet vielleicht sogar noch einige Grade höher.

Bei der Destillation wurde wiederholt beobachtet, daß, wenn die Kältemischung aus Eis und Kochsalz besonders gut gelungen war, die Flüssigkeit in der Vorlage zu einer *weißen, festen, krystallinischen Masse erstarrte*. Da diese Fähigkeit, bei niedriger Temperatur fest zu werden, bisher noch von keinem anderen Organometall bekannt war, wurde auch Zink-

methyly, Zinkäthyl, Quecksilbermethyly und Quecksilberäthyl untersucht, und es stellte sich heraus, dafs auch diese bei der durch Verdunsten flüssiger Kohlensäure erzeugten starken Temperaturerniedrigung sehr bald fest wurden. *Das Zinkmethyly erstarrte fast augenblicklich krystallinisch, Zinkäthyl und Quecksilberdimethyly schon nach kurzer Zeit, während Quecksilberäthyl nur allmählich in eine dicke, zähflüssige Masse überging.*

Da das Cadmiummethyly sich mit grofser Leichtigkeit verflüchtigen läfst, und eine Dampfdichtebestimmung einer organischen Cadmiumverbindung noch nicht ausgeführt worden war, so schien es wünschenswerth, eine solche Bestimmung mit dem Cadmiummethyly vorzunehmen, um so mehr, als auch hierdurch eine neue Stütze und ein Beweis für die wirkliche Existenz dieser gesuchten Verbindung beigebracht werden konnte. Der geringe, nicht zu beseitigende Gehalt an Jodmethyly konnte glücklicherweise nicht von störendem Einflufs sein, da das berechnete Molekulargewicht des Cadmiummethyly fast genau gleich dem des Jodmethyly ist (141,6 gegen 141,5). Die Ausführung der Bestimmung der Dampfdichte geschah nach Hofmann's Methode in einem früher beschriebenen Apparate\*), der eine beliebige Veränderung von Druck und Volumen gestattete.

Angewandt wurden 0,0997 g Flüssigkeit. Die Heizung geschah durch den Dampf destillirten Wassers bei einem Barometerstande von 742 mm; also war die Temperatur des Dampfes 99,3° C. Seine Dichte, verglichen mit Luft als Einheit, ergab sich

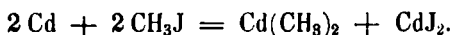
---

\*) Paul Schoop: „Die Aenderung der Dampfdichten bei variablem Druck und variabler Temperatur.“ Tübinger Inaugural-Dissertation 1880; Wiedemann's Annalen 1881; **12**, 550.

bei 311,9 mm Druck zu	D = 4,915,	woraus	M = 141,9
" 238,3 mm " "	D = 4,941,	"	M = 142,6
	im Mittel D = 4,928		M = 142,3
	berechnet D = 4,905		M = 141,6.

Die Dampfdichte ist also wirklich die des Cadmiummethyls.

Das, wie angegeben, erhaltene Cadmiummethyl scheint sich sogleich bei der Wechselwirkung des Metalles mit dem Jodide zu bilden, denn bei allen Röhren, welche etwas Cadmiumdimethyl lieferten, machte sich bereits beim Abblasen der penetrante, höchst charakteristische Geruch desselben in unangenehmster Weise bemerkbar, was für die Bildung dieses Alkyls schon vor dem späteren Erhitzen spricht. Der Vorgang wird wahrscheinlich nach folgender Gleichung stattfinden :



Die geringe Menge Flüssigkeit kann sehr leicht durch die feste, lockere Masse mechanisch aufgesaugt und so dem Auge entrückt werden. Der Umsatz fand aber nicht in allen Versuchen in dieser Weise statt. Manchmal wurde gar kein Cadmiummethyl, sondern nur Jodid und Methyljodid des Cadmiums erhalten. Statt des widrigen Geruches zeigte dann die Masse immer einen angenehm süßlichen, häufig sogar erfrischenden Geruch. Die Bedingungen nun ausfindig zu machen, unter denen die Reaction im einen oder anderen Sinne verläuft, ist bis jetzt leider nicht gelungen.

Noch standen mehrere Wege offen, die die Gewinnung des Cadmiumdimethyls möglich erscheinen ließen : Cadmium konnte das Quecksilber aus dem Quecksilberdimethyl austreiben; oder es war durch doppelten Austausch zwischen Zink- oder Quecksilbermethyl und Jodcadmium die Bildung von Cadmiummethyl zu erzielen.

Erhitzt man Cadmium in kleinen Stücken mit Queck-

silbermethyl im geschlossenen, luftleeren Rohr, so zeigt sich nach 50stündigem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  absolut keine Einwirkung; das metallische Cadmium liegt völlig unangegriffen in dem gleichfalls nicht veränderten Quecksilberalkyl. Steigert man die Temperatur allmählich bis auf  $190^{\circ}$ , so zeigt sich äußerlich noch keine Veränderung der Stoffe; wird über  $200^{\circ}$  hinaus andauernd erhitzt ( $205$  bis  $210^{\circ}$ ), so tritt eine einfache Spaltung des Quecksilberdimethyls in Aethan und metallisches Quecksilber ein, welch' letzteres in Form von Kügelchen sich abscheidet, während das Cadmium als solches im Rohre zurückbleibt. Der Druck ist selbstverständlich infolge der starken Gasbildung beträchtlich, so daß bei noch stärkerer Erhitzung das Rohr fast regelmäßig explodirte. Zu einem etwas anderen Ergebniss gelangt man bei Anwendung von Cadmiumfeile. Auch hier tritt eine Spaltung des Quecksilbermethyls ein, die Einwirkung erfolgt indeß schon bei niedrigerer Temperatur, und es entsteht außer Aethan eine graue, feste, voluminöse Masse, die Quecksilberkugeln nicht erkennen läßt, sich vielmehr als Cadmiumamalgam erweist und durch Erhitzen leicht (schon wenig über  $100^{\circ}$ ) zu einer schön silbern glänzenden Masse zusammenschmilzt. Behandelt man diese Legierung mit verdünnter Salpetersäure, so löst sich zunächst hauptsächlich das Cadmium auf, und das Quecksilber bleibt als flüssige Kugel zurück. — In Pulverform vereinigt sich also das Cadmium direct mit dem frei gewordenen Quecksilber zu einem festen Amalgam. Cadmiummethyl liefs sich jedoch auf diese Weise *nicht* darstellen. Obschon eine Verdrängung des positiveren Zinks aus seiner Methylverbindung kaum zu erwarten war, wurde doch Cadmium als Feile und in Stücken mit Zinkmethyl andauernd erhitzt, lieferte aber kein günstigeres Resultat; auch hier fand eine beträchtliche Gasabscheidung statt, und metallisches Zink liefs sich in der rückständigen festen Masse nachweisen.

Cadmiumjodid und Quecksilberdimethyl liefern nicht, wie man wohl hätte annehmen können, Jodquecksilber und Cadmiummethyl, sondern es tritt ebenfalls Spaltung des Quecksilbermethyls ein, und nur ganz geringe Mengen von Jodquecksilber, das sich durch einen schwachen, gelben Beschlag äußerlich bemerkbar macht, werden gebildet, während die Hauptmenge des Jodcadmiums unverändert bleibt. Der Druck ist, wie vorauszusehen, bedeutend. — Auch war ein Umsatz von Cadmiumjodid mit Zinkmethyl, nach der Gleichung:  $\text{CdJ}_2 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{Cd}(\text{CH}_3)_2 + \text{ZnJ}_2$  nicht zu ermöglichen; zwar machte sich beim Oeffnen des Rohres der penetrante Geruch des Cadmiummethyls geltend, doch war die Menge so gering, daſs an eine Gewinnung nicht zu denken war.

Die einzige, wenn auch äußerst mühselige und wenig ausgiebige Darstellung dieser interessanten Verbindung bleibt hiernach vor der Hand die zuerst angewandte, d. h. andauernde Erhitzung von Cadmium als Pulver oder in Stückform mit Methyljodid im geschlossenen, evacuirten Rohr auf  $110^\circ$ , und Abdesilliren der entstandenen geringen Menge im Strome trockener Kohlensäure.

## 2) *Aethylverbindung.*

Die Einwirkung von *Jodäthyl* auf Cadmium wurde in gleicher Weise untersucht, wie die der Methylverbindung. Auch hier war die Form, in welcher das Metall angewandt wurde, von geringem Einflusse. Die Einwirkung erfolgt schon bei  $90^\circ$  und liefert zwar etwas weniger Gas als die Methylverbindung, doch immer noch so viel, daſs die Röhren zur Vorsicht vor dem Aufblasen in einer Kältemischung abgekühlt wurden. Wiederholt wurde, namentlich wenn etwas höher erhitzt worden war, beobachtet, daſs während des Ausströmens des Gases sich ein Theil desselben zu einer außerhalb der Kältemischung lebhaft siedenden Flüssigkeit verdichtete, die

wahrscheinlich das bei  $+ 1^{\circ}$  siedende Diäthyl oder n-Butan oder das ihm entsprechende Butylen war.

Eine Probe des aufgefundenen Gases, in der Hempel'schen Bürette über Wasser analysirt, gab 48 pC. an rauchende Schwefelsäure ab, bestand also etwa zur Hälfte aus Olefinen. Es wurde sowohl eine Probe des olefinhaltigen, wie auch des olefinfreien Gases analysirt.

a. Analyse des olefinhaltigen Gases :

A	=	7,957	
+ O <sub>2</sub>	=	63,579	55,622 = O <sub>2</sub>
n. Expl.	=	44,302	19,277 = C
- CO <sub>2</sub>	=	26,560	17,742 = K
+ H <sub>2</sub>	=	94,488	67,923 = H <sub>2</sub>
n. Expl.	=	14,515	80,027 = C'.

Das Gas war hiernach luftfrei B = A.

$$n = \frac{K}{B} = 2,2296, m = 2\left(\frac{C-B}{B}\right) = 2,8452.$$

b. Analyse des olefinfreien Gases.

A	=	11,291	
+ O <sub>2</sub>	=	76,168	64,877 = O <sub>2</sub>
n. Expl.	=	49,619	26,549 = C
- CO <sub>2</sub>	=	28,379	21,240 = K
+ H <sub>2</sub>	=	131,809	103,430 = H <sub>2</sub>
n. Expl.	=	47,008	84,801 = C'.

B ergibt sich als 11,149, wenn die Spur Stickstoff auf Luft umgerechnet wird.

$$n = \frac{K}{B} = 1,905, m = 2\left(\frac{C-B}{B}\right) = 2,762; m-n = 0,857.$$

Diese Analysen zeigen, dafs wir in der Hauptsache ein Gemisch aus ungefähr gleichen Volumen Aethan und Aethylen vor uns haben, für welches  $n = 2$  und  $m = 2,5$  gefunden werden müfste. Es sind diesem Gemische aber noch höhere Kohlenwasserstoffe, namentlich Olefine, andererseits aber auch Wasserstoff und ausserdem Dampf von Jodäthyl beigemischt. Wahrscheinlich durch letzteren ist bewirkt worden, dafs in der zweiten Analyse  $m-n < 1$  gefunden wurde.



Es verhält sich, diesen Analysen zufolge, Jodäthyl wesentlich anders als Jodmethyl, indem ersteres hauptsächlich Aethan und Aethylen, letzteres dagegen Dimethyl oder Aethan liefert ohne Beimengung von Olefinen.

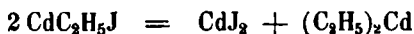
Nach der Bestimmung des direct beim Oeffnen entströmenden Gases wurde die im Rohre zurückbleibende Masse ebenfalls analysirt. Da sich selbst bei Anwendung eines Ueberschusses von Metall stets noch etwas Aethyljodid in der Masse befand, wurde das Rohr im Vacuum auf 75 bis 80° erhitzt und so von dem Jodäthyl befreit; ehe es von der Luftpumpe genommen, wurde es mit Kohlendioxyd angefüllt, das durch ein seitlich angebrachtes Rohr eingeleitet werden konnte. Es blieb eine weisse, an der Luft fast augenblicklich sich unter Erwärmung gelb färbende, angenehm süßlich riechende Masse, die mit Wasser unter starker Erwärmung ein mit hell leuchtender Flamme brennendes Gas entwickelte. Die quantitative Bestimmung des Cadmiums und Jods in zwei aus verschiedenen Rohren stammenden Proben dieser Substanz lieferte folgende Zahlen :

I.	1,0303 g gaben	0,4262 CdO	entsprechend	36,20 pC. Cd,
	0,6205 „ „	0,6103 JAg	„	53,15 „ J.
II.	0,9598 „ „	0,4028 CdO	„	36,72 „ Cd,
	0,7937 „ „	0,7843 JAg	„	53,39 „ J.
Es berechnet sich aber :				Gefunden
	für CdJ <sub>2</sub>	für CdC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	i. M.	
Cd	30,60	41,79	36,46	
J	69,40	47,39	53,27.	

Die weisse Masse stellt also ein Gemenge von Cadmiumjodid und Cadmiumäthyljodid dar, und zwar stehen die durch die Analyse bestimmten Zahlen ungefähr in der Mitte zwischen Cadmiumjodid und Cadmiumäthyljodid. Die Verhältnisse sind demnach günstigere wie bei der Methylverbindung, wo die gefundenen Procentzahlen denen des Jodids sehr nahe kamen. Es wird also bei Anwendung von Aethyljodid mehr von dem

Metallalkyljodid gebildet, und daraus erklärt sich wohl der nicht so bedeutende Druck wie bei den mit Jodmethyl und Cadmium beschickten Röhren. Wenn man jedoch merklich höher als auf 90° erhitzt, so wird der Druck bedeutend größer und beim Abblasen zeigt sich meist der Niederschlag jener erwähnten, leicht flüchtigen Flüssigkeit. Der Rückstand ist dann reicher an Jodid. Aus diesem Grunde wurden die Röhren zuletzt nur auf 80°, aber ununterbrochen acht Tage und Nächte lang erhitzt, wodurch der Umsatz ebenfalls vollständig wurde.

Bei dem nicht unerheblichen Gehalt des festen Rückstandes an Cadmiumäthyljodid schien nun die trockene Destillation desselben Aussicht auf reichlichere Gewinnung des Cadmiumdiäthyls zu bieten, das, analog der Zinkverbindung, nach der Gleichung :



entstehen konnte. Die Erhitzung geschah, wie früher im Paraffinbad; das Rohr und der Destillirkolben waren selbstverständlich mit einem indifferenten Gase ( $\text{CO}_2$ ) angefüllt. Bei ungefähr 70° destillierte wenig Flüssigkeit, die sich als reines Jodäthyl (Siedepunkt 72°) erwies; auch schienen Spuren von Cadmiumäthyl gebildet zu sein, wenigstens machte sich der charakteristische, höchst widerliche Geruch (wenn auch nicht in sehr starkem Maße) bemerkbar. Ausser der kleinen Menge Jodäthyl ging jedoch bis 190° nichts über; weder neue Flüssigkeit noch Gas bildete sich und die Masse im Rohre veränderte sich äußerlich auch nicht. Plötzlich bei 194° begann eine erst langsame Gasentwicklung, die bei 197° äußerst stürmisch wurde und nur noch ganz kurze Zeit andauerte (etwa 1 Minute); ein mit hell leuchtender Flamme brennendes Gas entwich; die im Rohre befindliche Masse wurde mit der Gasabgabe dunkler und dunkler und nahm schliesslich eine metallgraue Farbe an. Sechs in ganz derselben Weise be-

handelte Rohre führten zu dem gleichen Resultat. Ueber 197° hinaus erhitzt, trat keine weitere Veränderung ein, selbst wenn die Temperatur bis auf 320° gesteigert wurde; die Gasabgabe war folglich eine plötzliche und vollständige. Das bei 197° entwickelte Gas wurde in der gewohnten Weise über Quecksilber aufgesammelt und analysirt; im Hempel'schen Absorptionsapparat wurden 35,8 pC. Alkylen, bei einem zweiten Versuche mit einem Gase aus einem anderen Rohr 36,7 pC. nachgewiesen, so daß das entweichende Gas also weniger Olefine als Paraffine enthielt.

## a) Analyse des olefinhaltigen Gases.

A	=	9,214	
+ O <sub>2</sub>	=	68,177	59,233 = O <sub>2</sub>
n. Expl.	=	47,374	21,103 = C
— CO <sub>2</sub>	=	26,800	20,574 = K
+ H <sub>2</sub>	=	169,127	142,327 = H <sub>2</sub>
n. Expl.	=	89,466	79,661 = C'

$$B = 8,932; n = \frac{K}{B} = 2,334; m = 2\left(\frac{C - B}{B}\right) = 2,725.$$

## b) Analyse des olefinfreien Gases.

A	=	12,710	
+ O <sub>2</sub>	=	72,510	59,800 = O <sub>2</sub>
n. Expl.	=	43,436	29,074 = C
— CO <sub>2</sub>	=	20,766	22,670 = K
+ H <sub>2</sub>	=	100,642	79,876 = H <sub>2</sub>
n. Expl.	=	41,685	58,957 = C'

$$B = 11,301; n = \frac{K}{B} = 2,006; m = 2\left(\frac{C - B}{B}\right) = 3,144.$$

Letztere Analyse stimmt nahezu auf Aethan, dem in der nicht mit Schwefelsäure behandelten Gasmischung ein an Kohlenstoff reicheres, aber an Wasserstoff ärmeres Gas beigemischt war. Die Zusammensetzung der Mischung wechselte jedoch ziemlich bedeutend. So ergab z. B. die Analyse eines anderen nicht mit Schwefelsäure behandelten Gases :

A	=	7,557	
+ O <sub>2</sub>	=	49,442	41,685 = O <sub>2</sub>
n. Expl.	=	31,872	17,570 = C
- CO <sub>2</sub>	=	16,698	15,174 = K
+ H <sub>2</sub>	=	70,482	53,784 = H <sub>2</sub>
n. Expl.	=	22,492	47,990 = K.
B = 6,670; n = 2,275, m = 3,268.			

Die im Rohre zurückbleibende Masse von metallgrauem Aussehen ergab aufser einer beträchtlichen Menge Cadmiumjodid *metallisches* Cadmium, wodurch sich die plötzliche Graufärbung erklärte. Das Cadmiumäthyljodid spaltet sich demnach bei 194° in Cadmiumjodid, Cadmium, viel Aethan und wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich Aethylen und höhere Homologe desselben.

Daneben zeigten sich jedoch, namentlich im Anfange der Gasentwicklung, auch widerlich riechende Nebel von Cadmiumäthyl, von dem sich manchmal ein Tröpfchen im vorderen kälteren Theile des Rohres niederschlug. Diese geringen Mengen zeigten ganz die Eigenschaften eines Organometalls, zersetzten sich mit Wasser heftig unter Entwicklung eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases, trübten sich an der Luft sofort unter Bildung von Alkoholat und verbrannten angezündet unter Ausstofsen von dicken Cadmiumoxyd abscheidenden Dämpfen.

Schüttete man nach Erkalten des Rohres die nicht zu stark erhitze und noch nicht ganz zerlegte rückständige Masse auf einen Bogen Filtrirpapier, so erglüheten einzelne Theilchen einen Augenblick unter Ausstofsen von dicken, schweren Dämpfen.

Der Versuch, etwa vorhandenes Cadmiumäthyl durch trockenen, alkoholfreien Aether, oder durch Benzol aus der Masse auszuziehen, lieferte ein negatives Ergebnifs. Der Aether zog nur Spuren von Jodäthyl aus.

Als in ein nach dem Abblasen der Gase luftleer gepumptes Rohr hochsiedendes flüssiges Paraffin durch Kohlensäure hineingedrückt wurde, in der Hoffnung, dadurch vielleicht die Zersetzung des Cadmiumäthyles zu verhindern, wurde wieder, aber hier erst bei 200°, die Abscheidung von metallischem Cadmium unter stürmischer Gasentwicklung beobachtet.

Auch natriumhaltiges Cadmium mit und ohne Essigester führte nicht zum Ziele.

Zinkäthyl, mit Aether verdünnt, wirkt auf Jodcadmium, am Rückflusskühler unter Quecksilberabschlufs mit demselben erhitzt, träge ein. Es entsteht aber statt des Cadmiumäthyls nur *metallisches* Cadmium unter fortdauernder Gasentwicklung. Im geschlossenen Rohre begann die Einwirkung erst bei 110° und war bei 130° lebhaft. Aber auch hier entstand *Metall* und viel Gas, von dem sich beim Abblasen ein Theil (wohl Butan) verdichtete.

Auch auf das aus Cadmiumfeile und Jodäthyl erhaltene Gemisch aus Jodcadmium und Cadmiumäthyljodid wirkte Zinkäthyl in gleicher Weise, doch erst bei 140°. Die Einwirkung wird wahrscheinlich dadurch erschwert, dafs weder das Jodid noch das Aethyljodid des Cadmiums in Aether löslich ist.

Quecksilberäthyl, mit Cadmium erhitzt, verhielt sich wie die Methylverbindung. Auch hier entstand, wenn Cadmiumfeile angewendet wurde, Amalgam.

Alle diese Versuche bestätigen die schon von Wanklyn aus seinen Versuchen gezogene Folgerung, dafs das Cadmiumäthyl unter den Umständen, unter denen es entstehen könnte, zum gröfsten Theile sogleich in seine Bestandtheile zerfalle. Es ist sehr merkwürdig, dafs das Cadmium in dieser Beziehung also durchaus nicht wie in so vielen anderen die Mitte zwischen Zink und Quecksilber hält.

3) *Propylverbindung.*

Noch leichter als das Aethyljodid reagirt das Jodpropyl auf metallisches Cadmium; hier genügt schon in den meisten Fällen eine Temperatur von 70°, um einen völligen Umsatz herbeizuführen, vorausgesetzt, daß anhaltend erhitzt wird. Cadmium in ganz kleinen Stücken wirkt am besten, durch 100ständiges Erhitzen auf 70° wurden das Metall und das Propyljodid vollständig in eine weisse, feste Masse umgewandelt von krystallinischem Aussehen, dem des Cadmiumjodids auffallend ähnlich; an die Luft gebracht, erglühte sie lebhaft unter Ausstofsen von Dämpfen, welche Cadmiumoxyd abschieden. Sie war in Wasser zum grofsen Theile unter Gasentwicklung löslich, in verdünnten Säuren leicht und vollständig. An der Luft wurde die Masse fast augenblicklich gelb und lieferte, längere Zeit derselben ausgesetzt, mit Wasser erhitzt kein Gas mehr; es war also Oxydation eingetreten. Die nicht oxydirte Substanz stellte zu Folge der Analyse ein Gemenge von Cadmiumjodid und Cadmiumpropyljodid dar: 34,98 pC. Cd und 52,93 pC. J wurden gefunden, während das reine Cadmiumjodid 30,68 pC. Cd und 69,3 pC. J, das Cadmiumpropyljodid 39,729 pC. Cd und 45,008 pC. J enthält; die Verhältnisse sind demnach ganz ähnliche wie bei der Aethylverbindung. Der Druck beim Oeffnen der Rohre ist bei Anwendung einer niedrigen Temperatur nicht ganz so bedeutend wie bei den mit Jodmethyl oder -äthyl beschickten. Beim Abblasen wurde häufig wiederum beobachtet, daß ein Theil des Gases sich plötzlich zu einer Flüssigkeit verdichtete, die beim Herausnehmen aus der Kältemischung lebhaft siedete. Das entströmende Gas wurde in bekannter Weise aufgesammelt und ein Theil zunächst auf seinen Gehalt an Alkylenen geprüft; die eine Probe ergab 43,3 pC. Olefin, eine andere 46,8 pC. Es kann nicht auffallen, daß verschiedene Proben ein etwas verschiedenes Ergebnifs lieferten; denn ein geringer

Unterschied in der Erhitzung veranlaßte diese Aenderung, indem höhere Temperatur bei allen Versuchen die Olefinbildung begünstigte.

a) Analyse des Gemisches der Gase.

A	=	6,404		39,848	=	O <sub>2</sub>
+ O <sub>2</sub>	=	46,252		18,948	=	℄
n. Expl.	=	27,304		18,602	=	K
— CO <sub>2</sub>	=	8,702		20,633	=	H <sub>2</sub>
+ H <sub>2</sub>	=	29,335		24,449	=	℄'.
n. Expl.	=	4,986				

$$B = 5,578; n = \frac{K}{B} = 3,335; m = 2\left(\frac{\ell - B}{B}\right) = 4,795.$$

b) Analyse der Paraffine.

A	=	8,875		41,674	=	O <sub>2</sub>
+ O <sub>2</sub>	=	50,549		24,929	=	℄
n. Expl.	=	25,620		24,501	=	K
— CO <sub>2</sub>	=	1,110		7,970	=	H <sub>2</sub>
+ H <sub>2</sub>	=	9,089		1,400	=	℄'.
n. Expl.	=	7,689				

$$B = 8,048; n = 3,044; m = 4,195.$$

Letztere Analyse stimmt auf ziemlich reines Propan ( $n = 3, m = 4$ ). Demselben waren in der nicht mit Schwefelsäure behandelten Probe Stoffe beigemengt, welche die Contraction und damit  $m$  zu groß finden ließen und außerdem mehr Kohlenstoff im gleichen Volum als Propan enthielten. Der Natur derselben näher nachzuforschen, erschien kaum lohnend.

Die nach dem Entweichen der Gase im Rohre hinterbleibende feste weißgelbe Masse gab, im Paraffinbade erhitzt, bei 100° zunächst etwas Propyljodid ab. Bei 185° begann eine Gasentwicklung, die bei 187° sehr stürmisch wurde und nur sehr kurze Zeit dauerte. Zugleich färbte sich die Masse grau durch metallisches Cadmium. Von dem erhaltenen Gase wurden in einer Probe 61,9 pC., in einer anderen 56,6 pC. von rauchender Schwefelsäure aufgenommen.

## a) Analyse des Gemisches.

A	= 5,182	34,265 = O <sub>2</sub>
+ O <sub>2</sub>	= 39,447	13,853 = C
n. Expl.	= 25,594	14,486 = K
- CO <sub>2</sub>	= 11,108	23,677 = H <sub>2</sub>
+ H <sub>2</sub>	= 34,785	32,850 = C'.
n. Expl.	= 1,935	
B	= 4,981.	

$$n = \frac{K}{B} = 2,908; \quad m = 2 \left( \frac{C - B}{B} \right) = 3,561, \quad m - n = 0,653.$$

## b) Analyse der Paraffine.

A	= 6,631	33,684 = O <sub>2</sub>
+ O <sub>2</sub>	= 40,315	17,643 = C
n. Expl.	= 22,672	46,405 = K
- CO <sub>2</sub>	= 6,267	18,435 = H <sub>2</sub>
+ H <sub>2</sub>	= 24,702	18,038 = C'.
n. Expl.	= 6,664	

$$B = 6,308; \quad n = 2,600, \quad m = 3,593; \quad m - n = 0,993.$$

Das Gemisch der Gase besteht darnach in der Hauptsache aus Propan und Propylen, denen jedoch eine nicht ganz unerhebliche Menge Wasserstoff beigemengt ist. Von einem Organometall waren nur durch den Geruch erkennbare Spuren entstanden.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß die Verbindungen des Cadmiums mit den Alkoholradicalen Methyl, Aethyl und Propyl zwar existenzfähig sind, daß es aber nach den bei Zink und Quecksilber erfolgreichen Methoden nicht gelingt, die Cadmiumverbindungen in erheblicher Menge darzustellen, da statt ihrer Metall und Kohlenwasserstoffe entstehen. Die Temperaturen, bei welchen sich diese Stoffe zersetzen, scheinen daher niedriger zu liegen als die, bei welchen sie sich unter den besprochenen Verhältnissen bilden sollten.



## II. Magnesium.

Die bisherigen Angaben über Magnesiumalkyle sind noch etwas dürftiger als die über die entsprechenden Cadmiumverbindungen.

W. Hallwachs und A. Schafarik \*) fanden 1858 im Göttinger Laboratorium, daß Magnesium von Jodäthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100° und rasch bei 150 bis 180° angegriffen werde. Sie erhielten viel Gas und eine weiße Masse, welche erhitzt eine farblose flüchtige Flüssigkeit lieferte, die durchdringend zwiebelartig roch und bei der kleinsten Spur hinzutretender Luft weiße Wolken von Magnesia absetzte, an der Luft erwärmt weiße dichte Dämpfe verbreitete, aber sich nicht von selbst entzündete. Sie glauben, daß diese Flüssigkeit aus Kohlenwasserstoffen mit „Spuren von Aethylmagnesium“ bestanden habe, geben aber ausdrücklich an, daß die Hauptmenge des letzteren in der weißen Masse mit Jodmagnesium verbunden zurückbleibe; denn diese Masse behalte auch nach anhaltendem und starkem Erhitzen die Eigenschaft, Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zu zersetzen, wobei bedeutende Erhitzung eintrete und ein durchdringend riechendes Gas entwickelt werde.

Während diese Angaben durch die gleich mitzutheilenden Versuche in der Hauptsache Bestätigung fanden, sind uns die etwas später von A. Cahours \*\*) gemachten Mittheilungen vollkommen räthselhaft geblieben. Er giebt an, daß Jodäthyl auf Magnesiumfeile sehr heftig einwirke, so daß er die Wirkung durch kaltes Wasser habe mäßigen müssen; nach dem Erhitzen auf 120 bis 130° habe er neben Jodmagnesium und überschüssigem Jodäthyl eine farblose, sehr flüchtige, stark lauchartig riechende, sich an der Luft entzündende und Wasser

---

\*) Diese Annalen **109**, 206.

\*\*) Dasselbst **114**, 240.

mit Heftigkeit zersetzende Flüssigkeit erhalten. Cahours hat sogar eine bis auf ungefähr 4 pC. stimmende Elementaranalyse dieser Flüssigkeit gemacht, bei der man nur die Hauptsache vermisst, nämlich eine Bestimmung des vermeintlichen Magnesiumgehaltes.

Jodmethyl soll nach demselben Autor genau so wirken wie Jodäthyl und ebenfalls eine leicht bewegliche, stark riechende, an der Luft sich entzündende und das Wasser sofort unter Entwicklung von Sumpfgas und Ausscheidung von Magnesia zersetzende Flüssigkeit liefern.

#### 1) *Methylverbindung.*

Nach unseren Versuchen wirkt Jodmethyl auf das jetzt im Handel zu habende Magnesium, Feile oder Band, bei gewöhnlicher Temperatur nicht im geringsten ein. Zwei mit Magnesiumfeile und Jodmethyl beschickte Rohre zeigten auch nach einem Vierteljahre keine Spur von Einwirkung. Auch verkupfertes oder mit Natrium legirtes \*) Metall wirken nicht. Erst bei einer Temperatur von 160° beginnt eine schwache Einwirkung der Feile auf das Jodid, die aber auch nach 80 Stunden noch sehr gering war und auch bei 200° unvollständig blieb. Als bei Anwendung von Band die Temperatur noch weiter gesteigert wurde bis zur Abscheidung von Jod und Kohle, explodirten mehrere Röhren, ohne dafs vorher ein völliger Umsatz erzielt worden wäre. Nur bei Zusatz von etwas Essigester tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Einwirkung unter starker Erhitzung ein, die aber bald nachläfst, und zwar erfolgt diese Einwirkung in ganz gleicher Weise, mag das Magnesium mit Natrium legirt sein

---

\*) Die Legirung wurde hergestellt durch Eintragen von Magnesium in mit Chlorkalium und Chlornatrium in einem hessischen Tiegel geschmolzenes Natrium, da bei der in Glasröhren erreichbaren Temperatur Magnesium sich in Natrium nicht auflöst.

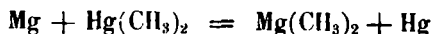
oder nicht. Der Umsatz vollzieht sich bei 80° langsam, bei 110° dagegen in 40 bis 50 Stunden.

Beim Oeffnen des Rohres entweicht sehr viel mit hellleuchtender Flamme brennendes Gas. Da dasselbe mit den Dämpfen des nicht umgesetzten Jodmethyls und des Essigesters gemischt sein mußte, wurde es nicht analysirt. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, daß es Aethan war.

Der feste Rückstand im Rohre wurde in einer Wasserstoffatmosphäre destillirt, da die ersten Versuche gezeigt hatten, daß Kohlensäure ihn zersetzte. Beim Erhitzen im Paraffinbade destillirte nur das noch unzersetzte Jodmethyl ab, und die rückständige schmutziggraue Masse behielt nach wie vor, selbst wenn sie bis 330° erhitzt war, die Eigenschaft, mit Wasser äußerst heftig unter bedeutender Temperaturerhöhung zu reagiren und stiefs hierbei dicke graue Wolken von höchst widerlichem, knoblauchartigem Geruch aus, die angezündet mit schwach leuchtender Flamme brannten. Ungefähr 8 bis 10 Rohre wurden in dieser Weise bearbeitet, und alle hatten ein gleiches Ergebniss.

Es blieb jetzt die Frage zu entscheiden, ob das feste, mit Wasser so heftig reagirende Product Magnesiummethyljodid,  $\text{CH}_3\text{-Mg-J}$ , oder ein Gemisch aus Jodid,  $\text{MgJ}_2$ , und Magnesiummethyl,  $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ , sei.

Das letztere war zunächst weniger wahrscheinlich, weil zu erwarten war, daß die Methylverbindung, ähnlich der des Zinkes und des Quecksilbers, flüssig und flüchtig sein würde. Um die Frage zu entscheiden, wurde zur Darstellung der Methylverbindung ein Weg eingeschlagen, auf dem sie, wenn überhaupt, frei von Jodid erhalten werden konnte. Dieser bot sich in der Einwirkung des Magnesiums auf Quecksilbermethyl, die nach der Gleichung :



zu erwarten war. Demgemäß wurden gleiche Molekular-

gewichte beider Stoffe, jedoch das Magnesium in ganz geringem Ueberschusse angewandt. Das Quecksilbermethyl wurde in bekannter Weise in Röhrchen aufgesaugt. 9,7 g Quecksilberdimethyl und 1,1 g Magnesiumfeile (statt der berechneten 1,026 g) wurden in ein starkwandiges, schwer schmelzbares Rohr aus böhmischem Glase gebracht und nach Evacuierung und Zuschmelzen desselben das innere Röhrchen mit  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  zertrümmert. Beim Zusammentreffen des Organometalls mit dem Magnesiumpulver trat gar keine Einwirkung ein; nach 50 stündigem Erwärmen auf  $80^\circ$  zeigte sich noch keine Veränderung, selbst nach andauernder Erhitzung auf  $120^\circ$  lag in dem Quecksilbermethyl das Metall noch völlig unangegriffen und unverändert. Erst 36 stündiges Erhitzen auf  $130^\circ$  bewirkte einen vollständigen Umsatz, sämmtliche Flüssigkeit war verschwunden und eine graugelbe, sehr voluminöse Masse entstanden. Das Magnesium hatte um mehr denn das Dreifache an Volumen zugenommen. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nicht der geringste Druck. Es ist auch hier sehr darauf zu achten, daß die zur Einwirkung erforderliche Temperatur ( $130^\circ$ ) nicht viel überschritten werde, weil sonst leicht Gasabspaltung stattfindet. Als diese graugelbe Substanz zum Zwecke einer Analyse innerhalb eines großen mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäßes umgefüllt wurde, entzündete sich ein Theil derselben in der Kohlensäure und verbrannte unter äußerst lebhaftem Funkensprühen und so beträchtlicher Erhitzung, daß das Fläschchen, in dem die Masse aufgesammelt werden sollte, sofort zersprang. Die Masse wurde augenblicklich schwarz in Folge einer Ausscheidung von Kohle; der Geruch war dumpf und widerlich. Ein brennbares Gas entwich, und Quecksilberkugeln sammelten sich im oberen, kälteren Theile der Flasche; durch Erhitzen gelang es, sämmtliches Quecksilber zu verflüchtigen, so daß in der rückständigen Masse nur Magnesium und Kohle nachzuweisen waren. *Es brennt also die Ver-*

*bindung ebenso wie das Magnesiummetall nicht nur in Luft oder Sauerstoff, sondern auch in Kohlensäure, der sie also den Sauerstoff zu entziehen vermag.* Um die Eigenschaften dieses interessanten Körpers genauer feststellen zu können, wurde der Versuch wiederholt mit der Abänderung, daß die Umfüllung und Aufbewahrung der gebildeten Masse in einem mit Stickstoff angefüllten Gefäße vorgenommen wurde. Bei *sehr starkem* Gasstrome gelang es so, die Masse unverbrannt umzufüllen. Mit Wasser reagirte diese äußerst heftig unter Feuererscheinung und reichlicher Gasentwicklung. Leider war es nicht gut möglich, letzteres in so reinem Zustande aufzusammeln, daß es zur Analyse geeignet gewesen wäre, jedoch konnte die Abwesenheit von Olefinen constatirt werden, da durch  $\text{SO}_2$  nichts absorbirt wurde. Da das Gas mit nur schwach leuchtender Flamme brannte, so hat man wohl ein Recht, dasselbe für Methan zu halten.

Daß das Quecksilber im metallischen Zustande in der Substanz enthalten, also nur mechanisch beigemengt war, beweisen folgende drei Versuche :

1) Durch Benzol oder Aether (völlig wasser-, alkohol- und luftfrei) läßt sich die graugelbe Masse, die chemisch durch diese Stoffe nicht verändert wird, leicht trennen; das schwere Quecksilber sinkt zu Boden und die leichtere, nur Mg und Kohlenwasserstoff enthaltende Substanz ist bequem abzuschlemmen. Nach Verdunsten des Aethers oder Benzols zeigt die gelbe Masse noch immer die erwähnten Eigenschaften, ein sicheres Zeichen, daß sie durch die Entfernung des Quecksilbers chemisch nicht verändert, letzteres also nur mechanisch beigemengt ist.

2) Läßt man die Masse mehrere Tage hindurch in einem mit Stickstoff gefüllten und fest verschlossenen Gefäße stehen und schüttelt von Zeit zu Zeit um, so gelingt es, sämtliches Quecksilber zu einer Kugel zu vereinigen.

3) Salzsäure greift das Quecksilber, wenn es als solches in der Substanz enthalten ist, selbst bei Siedetemperatur nicht an; versetzt man daher die Masse mit derselben und kocht einige Zeit, so geht alles außer Quecksilber in Lösung. Es gelingt auf diese Weise, das Quecksilber quantitativ zu trennen; in der That enthält die klare Lösung auch nicht die geringsten Spuren von Quecksilber.

Beim Erhitzen im Paraffinbad bis auf  $200^{\circ}$  ging auch nicht die kleinste Menge Flüssigkeit über, von Gasbildung war gleichfalls nichts wahrzunehmen. Die Masse hatte nach dem Erhitzen auf angegebene Temperatur dasselbe Aussehen wie vorher und zeigte noch die gleichen Eigenschaften wie vor der Erwärmung; mit Wasser und Alkohol reagierte sie noch immer unter Feuererscheinung. Bis gegen  $250^{\circ}$  erhitzt ( $245^{\circ}$ ) zeigte sie diese Beständigkeit, dann aber trat ein Zerfall der Verbindung ein, und beträchtliche Mengen Gas entwichen. Letzteres brannte mit hell leuchtender Flamme und erwies sich als olefinfrei; eine eudiometrische Bestimmung wurde nicht ausgeführt, da die Destillation in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschah, wodurch dem bei der Zersetzung gebildeten Gase beträchtliche Mengen Wasserstoff beigemengt wurden; doch unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß hier Aethan vorlag.

Von größter Wichtigkeit erschien eine möglichst genaue Bestimmung des in der graugelben, gegen Luft und Feuchtigkeit in so hohem Grade empfindlichen Masse enthaltenen Magnesiums, während von einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung der außerordentlich großen Oxydirbarkeit wegen ein zuverlässiges Ergebniss kaum zu erwarten war.

Wie schon angegeben, geschah die Umfüllung in einem hohen cylindrischen Gefäß, durch das ein sehr starker Strom von Stickstoff geführt wurde. Nach Ermittlung des Gewichts des mit Substanz beschickten, fest verschlossenen Gläschens wurde letzteres in einem zunächst mit Stickstoff gefüllten und

durch eine Glasplatte bedeckten Gefäßes ganz wenig geöffnet, und durch mehrtägiges Stehenlassen die Masse durch hindurchdiffundirende Luft langsam oxydirt. Nach beendigter Oxydation wurde das Gläschen wieder gewogen und so die Sauerstoffaufnahme bestimmt. Zweckmäßig ist es, die Masse von Zeit zu Zeit schwach durchzuschütteln, damit alle Theile allmählich der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft ausgesetzt werden, weil sonst leicht die entstandene Oxydschicht tiefer liegende Theile schützt, so daß die Substanz beim Ausschütten mit großer Heftigkeit und unter Lichterscheinung verbrennt. Die oxydirt Substanz wurde hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch eine Trennung von dem mechanisch beigemengten Quecksilber und etwaigen Glassplittern bewirkt wurde, das Quecksilber abfiltrirt, und in der klaren, gelben Lösung das Magnesium in der üblichen Weise bestimmt; selbstverständlich wurde auch das Gewicht des Quecksilbers ermittelt. So waren in 2,3556 g der durch Erhitzen von Magnesiumfeile mit Quecksilbermethyl auf  $130^{\circ}$  erhaltenen, graugelben Masse 2,0815 g Hg entsprechend 88,36 pC. Hg; an Magnesiumpyrophosphat wurden 0,8192 g entsprechend 7,60 pC. Mg erhalten. Das Quecksilber ist, wie vorhin bewiesen, nur als solches, das Magnesium voraussichtlich als Magnesiumdimethyl in der Masse gewesen, weshalb die gefundenen Procentzahlen für Magnesium auf die Methylverbindung umzurechnen waren. Es ergaben sich alsdann 16,96 pC.  $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ . Die Summe dieser beiden Zahlen für Hg und  $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$  müßte 100 betragen; es ergab sich  $105,32 = 88,36 + 16,96$  pC. Wenn man indeß berücksichtigt, daß ein kleiner Ueberschuß an Metall angewandt war, diese geringe Menge aber ebenfalls auf Magnesiummethyl umgerechnet wurde, so kann die zu hoch gefundene Zahl nicht sehr verwundern.

Es wurde noch eine aus Magnesiumfeile und Quecksilbermethyl erhaltene Masse analysirt, bei der ein geringer Ueber-

schafts von Organometall zur Verwendung gekommen war, den gänzlich zu beseitigen nicht gelang, so dafs er mit in Rechnung gezogen werden mufste. 1,0386 g Substanz gaben 0,7445 g Hg entsprechend 71,683 pC. Hg; die O<sub>2</sub>-Aufnahme betrug 0,0913 g. An HgS, vom überschüssigen Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> herrührend und mittelst H<sub>2</sub>S aus der schwach salzsauren Lösung gefällt, wurden 0,076 g erhalten, entsprechend 6,308 pC. Hg, an Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,4431 g, entsprechend 9,329 pC. Mg. Diese Quantität Magnesium ist dem regulinischen Quecksilber äquivalent; denn es verhalten sich die Quantitäten 71,683 : 9,329 = 199,8 : 26,0 oder nahezu wie die Atomgewichte Hg : Mg = 199,8 : 24,3. Es hat also das Magnesium die ihm äquivalente Menge Quecksilber ausgeschieden. Die 6,308 pC. Hg waren auf Quecksilbermethyl, das Magnesium auf Magnesiummethyl umzurechnen, und es wurden so 7,255 pC. Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 20,823 pC. Mg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erhalten. Addirt man die gefundenen Werthe für Hg, Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Mg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, so ergeben sich 99,76 pC.

Nach diesen Ergebnissen ist, trotz der ursprünglichen Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme, wohl nicht mehr zu bezweifeln, dafs *das Magnesiumdimethyl ein fester, nicht flüchtiger Körper und keine „leicht bewegliche Flüssigkeit“ ist.*

Da, wie oben (S. 59) angegeben wurde, auch die Verbindungen des Zinks, des Cadmiums und des Quecksilbers mit den organischen Radicalen in den festen Zustand übergehen können, so würde dieses bei der Magnesiumverbindung an und für sich nicht auffallen. Merkwürdig ist aber, dafs letztere *weder geschmolzen noch verflüchtigt werden kann, trotzdem sie sehr hohe Temperaturen aushält, bevor sie in ihre Bestandtheile zerlegt wird.*

## 2) Aethylverbindung.

Magnesiumfeile oder -band wirkt auf Jodalkyl bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, wohl aber nach anhaltendem



Erhitzen auf 100°. Es zeigte sich nach vollständiger Umsetzung im Rohre eine weisse, zum kleinen Theil gelbe, feste Masse, sämmtliche Flüssigkeit schien verschwunden; beim Oeffnen des Rohres entwich mit Heftigkeit Gas und zwar in bedeutenden Mengen. 24,4 pC. Olefine wurden in demselben nachgewiesen. Die Analyse des Gemisches der Gase, der Paraffine und Olefine, ergab folgende Zahlen :

A	=	8,152		
+ O <sub>2</sub>	=	50,874	42,722	= O <sub>2</sub>
n. Expl.	=	29,887	20,987	= C
- CO <sub>2</sub>	=	11,193	18,694	= K
+ H <sub>2</sub>	=	68,445	57,252	= H <sub>2</sub>
n. Expl.	=	35,465	32,980	= C'.
B	=	7,899		

$$n = \frac{K}{B} = 2,366, m = 2\left(\frac{C - B}{B}\right) = 3,314, m - n = 0,948.$$

Das olefinfreie Gas lieferte folgende Zahlen :

A	=	8,161		
+ O <sub>2</sub>	=	43,975	35,814	= O <sub>2</sub>
n. Expl.	=	24,267	19,708	= C
- CO <sub>2</sub>	=	8,243	16,024	= K
+ H <sub>2</sub>	=	31,359	23,116	= H <sub>2</sub>
n. Expl.	=	7,766	23,593	= C'.
n	=	2,086, m	=	3,131; m - n = 1,045.

Das mit Schwefelsäure behandelte Gas ist ohne Zweifel *Aethan*, dem in der ursprünglichen Mischung wahrscheinlich Aethylen und ausserdem kohlenstoffreichere, durch Schwefelsäure absorbirbare Stoffe beigemengt waren. Ganz wie beim Cadmium wurde auch wiederholt beim Magnesium nach Abblasen des Rohres eine plötzliche Condensation eines Theiles der Gase zur Flüssigkeit wahrgenommen.

Die im Rohre zurückbleibende weisse bis gelbe Masse wurde auf ihren Gehalt an Jod und Magnesium quantitativ geprüft. 0,3375 g Substanz lieferten 0,5339 g JAg entsprechend 85,152 pC. J, und 0,7463 g gaben 0,3799 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

entspr. 11,00 pC. Mg, während im Magnesiumjodid 91,24 pC. J und 8,76 pC. Mg, im Magnesiumäthyljodid 70,38 pC. J und 13,51 pC. Mg enthalten sind. Diese weißgelbe Masse erglühte zuweilen an der Luft lebhaft und stiefs hierbei dicke, graue Dämpfe von widerlichem Geruche aus, mit Wasser erhitze sie sich stark und lieferte ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. — Beim Erhitzen zerlegte sich dies Gemenge von Jodid und Magnesiumäthyljodid nicht, nur etwa noch vorhandenes, überschüssiges Jodäthyl destillirte ab, meist nur wenige Tropfen. Zwar wurden einige wenige Male in den letzten übergegangenen Tropfen Spuren von Magnesium nachgewiesen, indefs können bei der geneigten Lage des Rohres im Paraffinbade leicht mit dem Jodäthyl kleine Theile des lockeren Pulvers mitgerissen sein. Die bis über 280° C erhitze Masse zeigte auch nachher noch die Eigenschaft, mit Wasser außerordentlich heftig zu reagiren und dabei dicke Wolken von höchst widerlichem Geruche auszustofsen. — Da es auf diese Weise nicht gelang, Magnesiumäthyl zu isoliren, so wurde versucht, die Masse mit völlig trockenem und alkoholfreiem Aether auszuziehen, um das Magnesiumalkyl in Lösung zu bringen. Dies war indessen nicht der Fall. Die hellgelbe ätherische Lösung trübte sich nach längerem Stehen infolge Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages und es hinterblieb nach Abdestilliren des Aethers im Kohlensäurestrom eine ganz geringe zerfließliche, syrupartige, harzige, rothe Masse, die sich als Jodmagnesium erwies. Auch löste völlig wasserfreier Aether nur äußerst wenig von dieser gelblich weißen Masse.

Es wurde auch noch die Einwirkung von Aethyljodid auf Magnesium bei Gegenwart kleiner Mengen von Essigäther untersucht. Nach kurzer Berührung dieser beiden Flüssigkeiten mit dem Metall erfolgte eine äußerst heftige Reaction, die Masse im Rohr erhitze sich so stark, dafs letzteres nicht anzufassen war. Nach kurzer Zeit (etwa 1 Minute) hörte

jedoch diese Einwirkung auf, das Magnesium bedeckte sich mit einer weissen Schicht, die auf das darunter liegende Metall schützend wirkte; ein vollständiger Umsatz wurde erst nach mehrstündigem Erhitzen auf  $80^{\circ}$  erreicht. Der Druck beim Oeffnen des Rohres erwies sich als ziemlich beträchtlich; die weisse Masse lieferte erhitzt nur sehr wenig Flüssigkeit, die sich als Jodäthyl, mit Essigäther untermischt, herausstellte. Im vorderen, kälteren Theile des Rohres blieb ein Tropfen, der kaum merkliche Mengen von Magnesium enthielt; Selbstentzündliches ging nicht über. Die rückständige weisse, an der Luft augenblicklich sich gelb färbende Masse erhitzte sich, auch wenn sie vorher stark erhitzt worden war, sehr beträchtlich mit Wasser, überhaupt wurden ganz dieselben Beobachtungen gemacht wie bei der ohne Zusatz von Essigäther erhaltenen Masse.

Auch der Umsatz des Magnesiums mit Quecksilberäthyl wurde versucht. Eine Einwirkung von Magnesiumfeile auf Quecksilberäthyl war bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu erzielen; unter ganz allmählicher Steigerung der Wärme wurde  $130^{\circ}$  als die zur Erreichung eines völligen Umsatzes erforderliche Temperatur festgestellt, also dieselbe, bei der die Methylv Verbindung reagirt, während in den Versuchen mit den Alkyljodiden mit höherem Radical der Umsatz bei niedrigerer Temperatur eintrat. Die entstandene feste, äusserst voluminöse, gelbgraue Masse verhielt sich in jeder Beziehung vollkommen analog der durch Erhitzen von Magnesiumpulver mit Quecksilbermethyl erhaltenen Verbindung. Die Selbstentzündlichkeit dieser Substanz an der Luft ist fast noch gröfser als beim Methyl. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein schwacher Druck, es hatten sich geringe Mengen Gas gebildet, das nach Befreiung von Olefinen, deren es 20,8 pC. enthielt (also wieder wenig, wie das beim Magnesium stets beobachtet wurde),

sich als Aethan, mit wenig Wasserstoff untermischt, herausstellte, wie folgende Analyse zeigt :

A	= 13,012	44,292 = O <sub>2</sub>
+ O <sub>2</sub>	= 57,304	29,464 = C
n. Expl.	= 27,840	22,828 = K
CO <sub>2</sub>	= 5,012	16,750 = H <sub>2</sub>
+ H <sub>2</sub>	= 21,762	12,519 = C'
n. Expl.	= 9,243	
B	= 11,9494.	

$$n = \frac{K}{B} = 1,910, m = 2\left(\frac{C - B}{B}\right) = 2,931, m - n = 1,021.$$

Der Rückstand im Rohre wurde in gleicher Weise wie die Methylverbindung analysirt, unter Verwendung möglichst grofser Mengen.

5,9490 g Substanz	enthielten 3,979 g = 66,99 pC. Hg
und gaben 2,8913 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	= 10,64 pC. Mg
oder an Mg(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> :	= 36,00 pC.

Dies giebt zusammen 102,99, also etwa 3 pC. zu viel, was sich wohl aus einem geringen Gehalt an Metall in der Masse erklärt, da 24,3 Thl. Mg 82,2 Thl. der Verbindung entsprechen.

Es kann hiernach wohl nicht zweifelhaft sein, daßs auch *das Magnesiumdiäthyl ein fester Körper ist.*

Diese Verbindung läfst sich, ebenso wie das Magnesiumdimethyl, auch aus dem Zinkmethyl und -äthyl und Magnesiumfeile darstellen, indem bei 130° das Zink ebenso wie das Quecksilber durch das Magnesium verdrängt wird. Bei Anwendung von Zinkmethyl entsteht *kein Gas*, aus Zinkäthyl nur wenig.

Wie aus den Quecksilberalkylen entstanden nach dem Erhitzen auf 130° feste, sehr voluminöse, durch Ausscheidung von metallischem Zink grau aussehende Massen, die an der Luft und in Kohlensäure explosionsartig und unter Feuererscheinung verbrannten; beim Umrühren mit einem Kupferdraht

in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre wurde die graue Substanz unter heftiger Explosion und äusserst lebhafter Lichterscheinung aus dem Rohre herausgeschleudert und verursachte auf der Hand Brandwunden. Es hinterblieb ein schwarzes Pulver, das mit Salzsäure übergossen heftige Wasserstoffentwicklung lieferte (durch metallisches Zink) und sich bis auf zurückbleibende Kohle löste. Mit Wasser zersetzt sich die unverbrannte Masse unter Feuererscheinung, beträchtliche Mengen Gas entweichen. Durch wasser-, alkohol- und luftfreien Aether oder Benzol gelingt es nicht, merkliche Mengen der grauen Substanz in Lösung zu bringen, ebensowenig ist durch Erhitzen der Masse im Paraffinbad die Abspaltung einer Flüssigkeit zu erzielen. Wenn man bis gegen  $300^\circ$  erhitzt, so tritt schliesslich eine Spaltung der Magnesiumalkyle in Metall und Gas ein, wie denn überhaupt ganz die gleichen Reactionen wie bei den Quecksilberalkylen zu beobachten sind.

### 3. *Propylverbindung.*

Magnesiumfeile wirkt auf *Propyljodid* in ganz gleicher Weise wie auf *Aethyljodid*, nur noch leichter, sodass ein andauerndes Erhitzen auf  $75$  bis  $80^\circ$  genügte, um einen völligen Umsatz herbeizuführen. Das erhaltene weisse, sehr bald sich gelb färbende Product stellte ein Gemenge von *Magnesiumjodid* und *Magnesiumpropyljodid* dar, die Analyse ergab  $78,91$  pC. J und  $10,36$  pC. Mg, während im *Magnesiumjodid*  $91,24$  pC. J und  $8,76$  pC. Mg, im *Magnesiumpropyljodid*  $65,31$  pC. J und  $12,54$  pC. Mg enthalten sind. Das Product war dem aus *Jodäthyl* erhaltenen darin sehr ähnlich, dafs es an der Luft ausserordentlich leicht unter Ausstofsen von Dämpfen erglommte, sich auch mit Wasser unter Abspaltung dichter, weisser Nebel von widerlich knoblauchartigem Geruch stark erhitzte, und dafs es die Eigenschaft, mit Wasser unter beträchtlicher

Wärmeerscheinung zu reagiren, auch nach andauerndem und starkem Erhitzen behielt.

Die beim Oeffnen des Rohres entweichenden Gase waren an höheren Kohlenwasserstoffen um so reicher, je stärker erhitzt worden war. Als die Temperatur von  $80^{\circ}$  nicht überschritten wurde, ergab sich ein Gas, von welchem 22 pC. von rauchender Schwefelsäure weggenommen wurden. Die Analyse des noch nicht mit derselben behandelten Gases ergab :

A	= 11,099	59,440 = O <sub>2</sub>
+ O <sub>2</sub>	= 70,539	29,935 = C.
n. Expl.	= 40,604	30,174 = K.
— CO <sub>2</sub>	= 10,430	42,125 = H <sub>2</sub> .
+ H <sub>2</sub>	= 52,555	30,659 = C'.
n. Expl.	= 21,896	

$$B = 10,833; n = 2,782; m = 3,527; m - n = 0,745.$$

Das Gas war darnach in der Hauptsache Propan mit 22 pC. Propylen und etwas Wasserstoff vermischt. Ein bei etwas stärkerem Erhitzen erhaltenes Gas ergab  $n = 3,14$  und  $m = 4,57$ , und aus einem noch höher, bis auf  $120^{\circ}$  erhitzten Rohre wurde ein solches erhalten, für welches  $n = 3,40$  und  $m = 5,26$  gefunden wurde. Dafs hier  $m > n + 1$ , also gröfser als selbst in Paraffinen gefunden wurde, ist wohl nur so zu erklären, dafs irgend eine Verunreinigung beigeengt war, welche die Contraction und damit den aus dieser berechneten Werth von  $m$  (halbe Anzahl der H-atome) zu grofs finden liefs. Das Verhalten des Magnesiums ist hier dem des Cadmiums ganz ähnlich, nur dafs die von ihm erzeugten Gase ärmer an solchen Bestandtheilen sind, die von rauchender Schwefelsäure aufgenommen werden.

---

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dafs sowohl Cadmium wie Magnesium sich mit den Jodiden der Alkoholradicale umsetzen, und zwar um so leichter, je gröfser das

Alkoholradical ist. Nur das Methyljodid verhält sich dem Magnesium gegenüber äußerst indifferent. Der Umsatz läßt sich aber hier durch Zusatz von Essigester einleiten, der in gleicher Weise wirkt, mag das Magnesium mit Natrium legirt sein oder nicht.

Die Producte des Umsatzes sind aber von den mit Zink zu erhaltenden wesentlich verschieden, indem hauptsächlich das Jodid des Metalles neben Kohlenwasserstoffen entsteht. Methyljodid giebt dabei hauptsächlich Dimethyl, also sein verdoppeltes Radical, und kein Olefin, während Aethyl- und Propyljodid nur geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe und in der Hauptsache Aethan und Propan neben den entsprechenden wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen liefern.

Daneben entstehen auch die Alkylverbindungen der Metalle, jedoch in so geringer Menge, daß ihre Gewinnung und Isolirung meist vergebens versucht wurde. Diese Verbindungen scheinen unmittelbar aus dem Metall und dem organischen Jodide sich zu bilden und nicht, wie beim Zink, aus dem zuerst entstehenden Alkyljodide des Metalles; denn dieses wird durch Erhitzen nicht wie die Zinkverbindung gespalten in Jodid und Alkylverbindung.

Vom Cadmium konnte nur die flüssige Methylverbindung in einiger Menge gewonnen und wenigstens annähernd gereinigt werden. Sie gleicht in ihrem Verhalten mehr dem Zink- als dem Quecksilberdimethyl, siedet aber, wider Erwarten, höher als beide.

Die Versuche, die Cadmiumalkyle aus den entsprechenden Quecksilberverbindungen durch das Metall, oder aus den Zinkverbindungen durch das Cadmiumjodid zu gewinnen, hatten keinen nennenswerthen Erfolg. Dagegen setzte sich Magnesiumfeile mit der Methyl- und Aethylverbindung des Quecksilbers sowohl wie des Zinkes um unter Abscheidung dieser Metalle und Bildung derselben Alkylverbindungen, welche auch aus

den Jodiden, aber gemischt oder verbunden mit Jodmagnesium erhalten worden waren. Diese organischen Magnesiumverbindungen sind merkwürdiger Weise *festе, nicht flüchtige* Stoffe.

Es wurde aber durch besondere Beobachtungen festgestellt, daß Cadmiumdimethyl in einer Kältemischung aus Eis und Salz und die Verbindungen des Zinks und des Quecksilbers mit den Alkoholradicalen in fester Kohlensäure erstarren, also ebenfalls fest erhalten werden können.

---

## Zur Kenntnifs der Alkaloïde der Belladonna; von O. Hesse.

(Eingelaufen den 11. October 1890.)

---

Die Untersuchung des Rohatropins, welches aus einer Belladonnawurzel erhalten worden war, gab mir Veranlassung, mich mit den Alkaloïden der Belladonna oder Tollkirsche näher zu befassen, was dann zur Auffindung eines neuen Alkaloïdes führte. Dasselbe habe ich *Atropamin* genannt, wie aus einer Notiz ersichtlich ist, welche ich über diesen Gegenstand in der Pharmaceutischen Zeitung **35**, 471 bekannt gab.

Bevor ich auf dieses Alkaloïd hier näher eingehe, möge es mir erlaubt sein, die Geschichte der Basen kurz zu berühren, welche in der *Atropa Belladonna* bisher aufgefunden wurden oder in derselben vorkommen sollen.

Bekanntlich galt bis vor etwa 30 Jahren als einziges Alkaloïd der Belladonna das *Atropin*, welches 1831 Mein \*)

---

\*) Diese Annalen **6**, 67.