

2. Sixth annual report (alkali act).
3. The sewage question; a chemical method of treating the excreta of towns; a chemists view of the sewage question; 3 Brochüren von Edw. C. C. Stanford.
4. Technische Licht-Anwendungen (Vortrag) von August Vogel.

Mittheilungen.

55. Al. G. Bayer: Ueber eine dem Kyanäthin homologe Basis.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 11. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Schon vor länger als einem Jahre brachte ich die Beschreibung eines Umsetzungsproduktes des Acetonitrils, des Kyanmethins nämlich.*) Meine Mittheilungen beschränkten sich damals auf die Beschreibung der freien Base, so wie auch einiger Salze, die durch ihr ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen bemerkenswerth sind. Durch mannigfache Umstände abgehalten, die Untersuchung schnell fortzuführen und regelmässig von den Resultaten zu berichten, kann ich erst jetzt weitere Nachrichten davon geben.

I. Chlorkyanmethin.

Unterwirft man eine wässrige Lösung meiner Base der Einwirkung des Chlorgases, so sieht man, dass es stark absorbirt wird, während Salzsäure sich bildet. Uebersättigt man nach kurzem Durchleiten mit Kalilauge, so scheiden sich feine weisse Nadeln aus, während Ammoniak entweicht. Die Mengen desselben wechselten bei jedem Versuch; sicher ist, dass bei gut geleiteter Operation, und in der Kälte, kein Ammoniak gebildet wird, da eben das Auftreten desselben nur ein Zeichen von zu weitgehender Einwirkung ist. Der oben genannte Körper ist das Chlorkyanmethin: $C_6H_8ClN_3$. Es wird nach ein oder zwei Krystallisationen aus heissem Wasser vollständig rein erhalten und bildet dann lange, vierseitige Nadeln, welche 3 Mol. Wasser enthalten, dieselben aber an der Luft oder bei 100° verlieren und dadurch weiss und undurchsichtig werden. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist sehr gering. Ihr Dampf hat einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, welcher schon beim Erhitzen auf 100° stark auftritt. Die Substanz schmilzt bei 165° (uncorr.).

*) Diese Berichte II, S. 319.

Wasserbestimmung:

0,1885 Gr. verloren 0,050 Gr. Wasser = 26,47 pCt.

3 Mol. verlangen 25,53 „

Analyse des bei 100° getrockneten Körpers:

0,1595 Gr. Substanz gaben 0,0740 Gr. Wasser und 0,262 Gr. Kohlensäure.

	berechnet:	gefunden:
C . . .	45,71	44,80
H . . .	5,08	5,15.

Er sublimirt unzersetzt, und kann selbst mit kohlen saurem Natron zusammengerieben durch diese Operation unverändert wieder gewonnen werden. Ueberhaupt ist es sehr schwierig, das Chlor aus dieser Verbindung herauszunehmen. Ich versuchte Substitutionen in wässeriger und alkoholischer Lösung bei verschiedenem Drucke mit Kalihydrat, Silberoxyd, Jodkalium u. s. w., ohne ein befriedigendes Resultat zu erhalten, da sich Doppelverbindungen bilden, deren Studium wenig interessant und zeitraubend ist. So ist z. B. die Doppelverbindung von Chlorkyanmethin und Jodkalium in Wasser und Alkohol sehr löslich, so dass eine Reinigung derselben durch Umkrystallisiren sehr schwierig wird.

Mit Natriumamalgam behandelt giebt das Chlorkyanmethin wieder die ursprüngliche Base, welche ich durch das charakteristische Platindoppelsalz erkannte.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz krystallisiren ausgezeichnet; ersteres in niedrigen, schiefen Prismen mit rechtwinkliger Basis, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten (ber. 8,48 %, gef. 8,49 %) und es bei 100° verlieren.

Das Chloroplatinat stellt nach der Krystallisation aus heissem Wasser morgenrothe Pyramiden dar, welche in Aetheralkohol wenig löslich sind.

Platingehalt berechnet für $C_6H_8ClN_3 \cdot HCl \cdot PtCl_2 = 26,47 \frac{\%}{Pt}$.
gefunden 26,58 „

Versucht man in derselben Weise, wie man dieses Chlorsubstitutionsprodukt darstellte, das zweifach gechlorte Kyanmethin zu erhalten, so wird man finden, dass nach kurzer Zeit alle Basis aus der Lösung verschwunden ist, und an ihrer Statt sich nur Chlorwasserstoff, Ammoniak, Essigsäure und Chloressigsäure vorfinden. Man kann also zu einem Dichlorkyanmethin nicht gelangen.

II. Bromkyanmethin.

Die Eigenschaften des Chlorkyanmethins spiegeln sich vollständig in denen des ihm verwandten Bromkyanmethins. Auf ähnliche Weise wie die vorher beschriebene Verbindung erhält man es, wenn man Brom in alkoholischer Lösung in die wässerige des Kyanmethins ein-

trägt, bis die rapide Entfärbung aufgehört hat. Die Einwirkung ist in kurzer Zeit vollendet; man übersättigt ~~mit~~ Kalilauge und reinigt das niederfallende Kyanmethin durch einige Krystallisationen aus heissem Wasser. Es sind dies etwas dickere vierseitige Nadeln; sie enthalten frisch 3 Mol. Wasser, welche sie an der Luft oder bei 100° verlieren. Schmelzpunkt: 141—142° (uncorr.).

Die Zusammensetzung ist $C_6H_5BrN_3 + 3H_2O$, analog dem Chlorkyanmethin. Ueberhaupt zeigen die Eigenschaften dieser Verbindung und ihrer Salze, die Bildungen so wie die Umsetzungen derselben eine solche Uebereinstimmung, dass die Angabe aller Merkmale nur eine Repetition wäre.

III. Superjodide.

Ein grosses Interesse bietet eine in der Chemie als Superjodide bekannte Serie von Körpern, zu denen auch Additionsprodukte des Kyanmethins gehören.

Behandelt man eine wässrige Lösung meiner Basis mit Jodtinktur, doch so, dass man zuerst einige Tropfen zusetzt, nach fleissigem Umrühren die Wirkung abwartet, und dann erst mit dem Zugeben fortfährt, so schlagen sich während dieser Operation dunkelrothe Kryställchen nieder, deren Menge mit dem Hinzufügen der Jodlösung wächst. Man kann sie abfiltriren, mit wenig Wasser waschen, von der Flüssigkeit abpressen und unter der Luftpumpe trocknen. Eine Erhöhung der Temperatur ist nicht statthaft, da sonst die rothen Krystalle zu einer theerähnlichen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Schon an der Luft und beim Trocknen verlieren sie Jod, weshalb meine analytischen Bestimmungen dieses Körpers nicht sehr genau ausfielen.

a) 0,31875 Gr. Substanz gaben 0,2385 Gr. Kohlensäure u. 0,0735 Gr. Wasser.

b) 0,1235 " " 0,156 J Ag,

c) 0,31875 " " 0,30475 J Ag.

	berechnet:	gefunden:		
		a.	b.	c.
C	19,10	20,41	—	—
H	2,39	2,56	—	—
J	67,88	—	68,27	66,82.

Dieser Körper ist also Kyanmethin-Bijodid und repräsentirt die Formel $C_6H_5N_3 \cdot J_2$.

Die Krystalle erscheinen im auffallenden Lichte roth, im durchgehenden gelb, und bilden vierseitige Prismen. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht auflöslich, lassen sie sich dennoch aus diesen Mitteln nicht umkrystallisiren, da sie Jod verlieren. — Ebenso gelingt es leicht, sie in Natronlauge aufzulösen; sättigt man diese Lö-

sung aber vorsichtig mit Salzsäure, so erhält man diese Verbindung nicht mehr, sondern das gleich zu beschreibende, violette jodwasserstoffsäure Bijodid. Mit Wasser gekocht verliert das Bijodid sein Jod, und in der Flüssigkeit bleibt fast das ganze Kyanmethin unzersetzt.

Ein Versuch, dasselbe durch Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre in das isomere $C_6H_9N_3 \cdot HJ$ überzuführen, schlug fehl: es bildeten sich dabei nur Zersetzungsprodukte.

Behandelt man auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, die wässrige Lösung des jodwasserstoffsäuren Kyanmethins, so erhält man nach dem Zugeben der Jodtinctur, violette Krystalle, welche sich aber nicht auswaschen lassen, da sie schon durch Wasser zersetzt werden.

0,735 Substanz gaben 0,9965 JAg.

Jod — berechnet = 75,45 pCt. — gefunden 73,29 pCt.

Dieser Körper ist also nach der Formel $C_6H_9N_3 \cdot HJ_3$ zusammengesetzt.

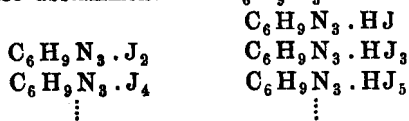
Die violetten Krystalle dieser Verbindung erscheinen im durchscheinenden Lichte orangegelb. Gelöst in Natronlauge und übersättigt mit Salzsäure, scheidet sich sogleich dieselbe Verbindung vollständig aus. Mit Wasser gekocht verliert sie Jod, und in der Lösung bleibt nur jodwasserstoffsäures Kyanmethin.

Durch Wiederholung der Behandlung dieses Körpers in alkoholischem Wasser mit Jodtinctur, erhält man eine Verbindung in dunkelblauen Prismen, jedenfalls $C_6H_9N_3 \cdot HI_5$. Man kann dieselbe aber kaum trennen, da sie sehr unbeständig ist. Wahrscheinlich ist es dieselbe, welche aus dem Trijodid, durch kurzes Waschen mit Wasser resultirt. Dabei spaltet sich ein Theil des Kyanmethins ab, während das frei werdende Jod sich mit dem Trijodid zu Pentajodid vereinigt.

Eine weitere Behandlung dieses Körpers mit Jodtinctur führt nur zu theerartigen Producten; jedoch halte ich bei vorsichtiger Operation eine Bildung gut krystallisirter, höher jodirter Glieder für möglich. Auch ein Tetrajodid sah ich einmal sich bilden, doch sind die Verbindungen dieser Reihe noch weniger stabil als die vorher besprochenen.

Ebenso erhielt ich das Chlorkyanmethinbijodid in ziegelrothen Prismen krystallisirt. —

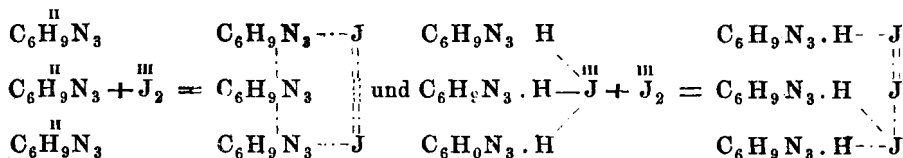
Man hat also abstammend von $C_6H_9N_3$:



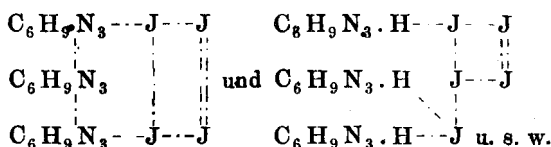
Hr. Jörgensen in seiner Abhandlung über die Superjodide*) hebt das optische Verhalten dieser Verbindungen hervor, und zeigt,

*) Diese Berichte II. S. 460.

dass das polarisirte Licht in den Krystallen derselben, wie in den Turmalinen und dem metallischen Jod selbst, gebrochen wird. Er zieht daraus den Schluss einer bestimmten, aber losen Bindung des Jods in diesen Körpern. Ich hatte Gelegenheit, durch die vorbeschriebenen Versuche diese Ansichten bestätigt zu finden, und schliesse mich bereitwilligst der sich daraus ergebenden Theorie der Dreiatomigkeit des Jods an. — Für diese Körper hat man also folgende Bildungsweisen, wobei J dreiatomig ($\ddot{a}q = 381$):



Ferner die Verbindungen:



Man wird aus diesen Formeln sehr leicht die jodähnliche Natur, Krystallisation und leichte Zersetzbarkeit dieser Körper verstehen.
Chem. Lab. der polytechnischen Schule in Lissabon.

56. V. Wartha: Bemerkungen zu dem Ballo'schen angeblichen Schwefelkohlenstoffhydrat.

(Eingegangen am 19. Febr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Als Thilorier im Jahre 1835 durch rasches Verdampfen der flüssigen Kohlensäure die starre Modification derselben darstellte, fiel es Niemandem ein, zu behaupten, das erhaltene Produkt sei keine starre Kohlensäure, sondern nur ein beliebig formulirtes Hydrat derselben; denn Jedermann ist es bekannt, dass jene weisse Masse das Wasser der Atmosphäre mit so ungeheurer Energie condensirt, dass sie fortwährend mit Nebeln umgeben ist. Bestimmt man in dieser Masse mit Chlorcalcium die Menge dieses verdichteten Wassers, so wird man zwar variable, aber bedeutende Quantitäten desselben vorfinden. Trotzdem bezweifelt Niemand, dass das Produkt der Verdampfung flüssiger Kohlensäure wirklich die starre Modification, und kein Hydrat derselben sei. Als ich im Jahre 1870 ^{*)} meine Abhandlung über den Schwefelkohlenstoff, also über das analoge Verhalten

^{*)} Diese Berichte III. S. 545.