

selbst auch dann, wenn die Sanitäts-Polizei keine Veranlassung nehmen sollte einzuschreiten.

Das Lithium-Platincyanür ist an der Luft zerfliesslich und daher zum Färben schon ungeeignet. Dagegen zeigt das entsprechende Ammoniumsalz, in der Porcellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, auf der weissen Porcellanfläche die sonderbarsten, braunrothen Farben-Nüancen.

Dass die in Rede stehenden Farbenerscheinungen in experimentell-chemischen Vorträgen ihre Verwendung finden dürften, braucht wohl nicht besonders gesagt zu werden. Sollte bei einem derartigen Versuche ein solcher gefärbter Papierstreifen Feuer fangen, so könnte man die geringe Menge der entstandenen Asche an eine Federfahne heften und in Knailgas bringen, wodurch dann die Vereinigung beider Gase mit Explosion vor sich geht. Sollte es aber von Interesse sein in einem gegebenen, abgeschlossenen Raume die geringsten Mengen von Wasserdampf nachzuweisen, so würden sich dafür mit Calciumsalz imprägnirte und durch Temperaturerhöhung entfärbte Papierstreifen sehr gut eignen und diese somit als hygroskopische Mittel anzupfehlen sein.

Cöln, den 3. Januar 1870.

7. C. Friedel und A. Ladenburg: Ueber Silicopropionsäure.

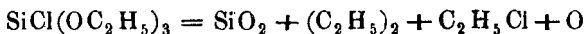
(Eingegangen am 10. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor etwa zwei Jahren haben wir an der französischen Akademie eine Abhandlung publicirt,*) worin wir Darstellung und Eigenschaften eines Körpers beschrieben haben, dem wir den Namen Orthosilicopropionsäureäther beileigten und dessen Moleculargewicht der Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ entsprach. Derselbe entsteht aus dem Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, bei der gleichzeitigen Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium und schien uns namentlich deshalb von Interesse, weil die kohlenstoffhaltigen Gruppen in verschiedener Bindungsweise darin angenommen werden müssen, welcher Ansicht das Verhalten der Verbindung entsprach. Dieselbe zersetzt sich mit concentrirter Kalilauge nur unvollständig, d. h. sie liefert nach der Zerlegung des entstandenen Kalisalzes einen kohlenstoff- und siliciumhaltigen Körper, dessen Analysen annähernd mit der Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ übereinstimmten, den wir aber nicht im Zustand absoluter Reinheit erhalten konnten. Solches ist uns erst jetzt nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen. Wir waren dabei genöthigt, eine grössere Menge des oben erwähnten Aethers darzustellen, haben uns

*) Comptes rendus LXVI., 816.

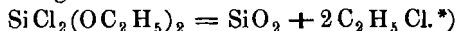
eingehender mit seiner Darstellungs- und Zersetzungsweise beschäftigen können und erlauben uns, die gesammelten Erfahrungen der Chemischen Gesellschaft mitzuthellen.

Wir haben schon früher hervorgehoben, dass die Reaction erst nach Zusatz von Natrium zu dem Gemenge von Chlorhydrin und Zinkäthyl und bei geringer Temperatur-Erhöhung eintritt, dass dabei Chloräthyl neben chlorfreien, brennbaren Gasen entweicht, und fügen jetzt hinzu, dass sich im Destillationsrückstand Zink, Chlornatrium und Kieselsäure befindet, woraus wir glauben schliessen zu dürfen, dass sich ein Theil des zur Reaction benutzten Chlorhydrins in folgender Weise zersetzt:

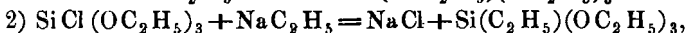
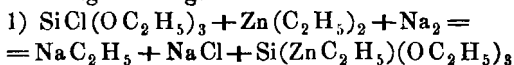


indem der frei werdende Sauerstoff auf Natrium- oder Zinkäthyl oxydirend einwirkt.

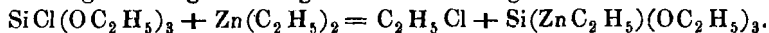
Zu Gunsten dieser Ansicht spricht zunächst die Ausbeute an $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, welche nur etwa 36 pCt. des angewandten Aethers beträgt, ferner die Zerlegung des Dichlorhydrins des Kieselsäureäthers durch Zinkäthyl, welche wir erst kürzlich studirt haben. Die Reaction beginnt hier nach dem Erhitzen auf den Siedepunkt und ist sehr lebhaft. Grosse Mengen von Chloräthyl entweichen und die zurückbleibende Masse erstarrt nach wenigen Minuten zu einer Gallerte von Kieselsäure, die von Zinkäthyl durchtränkt ist; ähnlich verläuft auch die Zersetzung bei Gegenwart von Natrium, so dass wohl folgender Process vorgeht:



Ein andrer Theil des Monochlorhydrins wird wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen zerlegt:



wobei gleichzeitig noch folgende Reaction möglich ist:

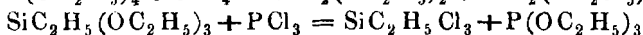
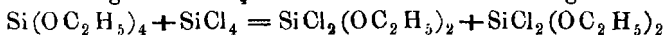


Für diese Gleichungen sprechen zunächst die Verhältnisse, in denen die Körper aufeinander wirken (2 Moleküle Chlorhydrin auf 2 Moleküle Natrium und 1 Molekül Zinkäthyl), dann die Bildung eines Körpers von der Formel $\text{Si}(\text{ZnC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, den wir freilich nicht isolirten, dessen Existenz aber dadurch wahrscheinlich gemacht wird, dass das Reactionsprodukt bei den ersten Destillationen stets metallisches Zink abscheidet, und dass der Siedepunkt desselben, der Anfangs bis über 200° steigt, sich zuletzt nicht über 165 oder 170° erhebt.

*) Diese Reaction spricht ferner dafür, dass die kleinen Mengen von $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, welche wir bei Einwirkung von Zinkäthyl auf $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ erhielten, nicht von einer Beimengung von Dichlorhydrin herrühren, sondern wie wir auch früher annahmen, von einer Reduction des Orthosilicopropionsäureäthers.

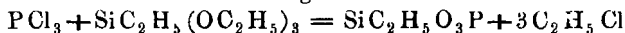
Was die physikalischen Eigenschaften des Silicopropionsäureäthers betrifft, so haben wir unsern frühern Beobachtungen nichts wesentlich Neues beizufügen, doch wollen wir bemerken, dass wir den Siedepunkt nach oft wiederholten Destillationen bei $158^{\circ}5$ gefunden haben, während wir früher $159 - 162^{\circ}$ angaben. In seinem chemischen Verhalten steht der Aether zwischen dem Siliciumäthyl und dem Kieselsäureäther; durch Einwirkung von Wasser wird er schwerer zerlegt als der letztere. Selbst nach mehrtägigem Stehen an der Luft war kaum eine Veränderung wahrnehmbar, während der Kieselsäureäther schon nach 24 Stunden in eine Gallerte verwandelt ist.

Die Einwirkung des Kalis haben wir schon früher beschrieben; wir haben sie neuerdings mit ähnlichem Erfolg wiederholt. Der aus dem Kalisalz abgeschiedene Körper zeigt stets einen höhern Silicium- und einen geringern Kohlenstoffgehalt, als der Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ entspricht. Wir haben deshalb versucht, die Abspaltung der C_2H_5 Gruppen durch andere Körper zu erreichen, zunächst durch PCl_3 . Wir hofften hier eine ähnliche Zerlegung zu erzielen, wie die, welche bei Einwirkung von SiCl_4 auf Kieselsäureäther hervorgerufen wird:



Bei niedrigen Temperaturen scheint auch wirklich Aehnliches stattzufinden. Erhitzt man Silicopropionsäureäther mit PCl_3 im zugeschmolzenen Rohr auf 150° , so geht bei der Destillation fast Alles zwischen 110 und 150° über, ein Beweis, dass Einwirkung vorhanden war, doch ist es nicht möglich, ein annähernd constant siedendes Product abzuscheiden. Wird die Flüssigkeit mit Wasser zusammengebracht, so löst sie sich theilweise unter HCl -Bildung auf und hinterlässt eine weisse, kieselsäureähnliche, aber brennbare Masse.

Erhitzt man das Gemisch von PCl_3 und Aether bis 180° und höher, so erfolgt die Zersetzung in andrer Weise; beim Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und im Rohr bleibt ein gelber fester Körper zurück. Wird dieser an die Luft gebracht, so entzündet er sich leicht, da er freien Phosphor enthält. Nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff bleibt eine gelbe amorphe Substanz, die noch phosphorhaltig, aber an der Luft beständig ist. Wir waren Anfangs der Ansicht, dass die Substanz die Zusammensetzung $\text{PO}_3\text{SiC}_2\text{H}_5$ habe und sich nach der Gleichung:

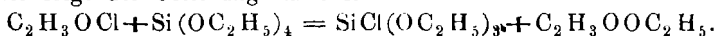


gebildet habe. Dem ist aber nicht so, denn der Körper enthält nicht phosphorige, sondern Phosphorsäure. Zahlreiche Analysen desselben haben uns gelehrt, dass wir es mit einem Gemenge von Silicopropionsäure, Phosphorsäure und einer kleinen Quantität amorphen Phosphors zu thun haben.

Beim Erwärmen der gelben Substanz mit verdünnter Salpeter-

säure auf dem Wasserbade verschwindet die gelbe Farbe bald, es geht Phosphorsäure in Lösung und es bleibt ein weisser Körper zurück, der Silicium und Kohlenstoff enthält. Derselbe löst sich in warmer Kalilauge und kann durch HCl und Abdampfen wieder abgeschieden werden. Er hat dieselben Eigenschaften, wie die bei der Zersetzung des Silicopropionsäureäthers mit Kali gewonnene Substanz. Eine Reihe von Elementaranalysen zeigten aber, dass auch diese Silicopropionsäure nicht rein sei, wir fanden ziemlich constant 1 pCt. C zu wenig und 2 bis 3 pCt. Si zu viel.

Das gewünschte Ziel haben wir erst erreicht, als wir zur Zersetzung des Aethers Chloracetyl benutzten. Friedel und Crafts haben gefunden, dass das Chlorid der Essigsäure auf Kieselsäureäther nach folgender Gleichung einwirkt:



Dem analog geht die Zerlegung des Silicopropionsäureäthers vor sich, welche in zugeschmolzenen Röhren bei 180° vorgenommen wurde. Bei der Destillation erhält man eine zwischen 65 und 130° siedende Flüssigkeit, aus der durch Fractionirung kein gut characterisirter Theil abgeschieden werden konnte. Trotzdem glauben wir keinen Fehlschluss zu thun, wenn wir sie als Gemenge von Essigäther mit $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$ betrachten, neben kleinen Mengen des angewandten Materials. Die Isolirung des Essigäthers gelingt leicht durch Behandlung der Fraction 65—80° mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillation. Siedepunkt und Geruch stimmen vollständig mit dem des reinen Essigäthers überein. Dagegen gelang die Darstellung von reinem $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$ nicht; das Auftreten dieses Körpers wird aber durch das Zersetzungsproduct mit Wasser über jeden Zweifel erhoben. Wird die von 90—110° siedende Fraction, welche an der Luft raucht und einen dem SiCl_4 ähnlichen Geruch besitzt, mit Wasser behandelt, so löst sie sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und es entsteht neben Salzsäure eine weisse zähe Substanz, die, wie aus dem Folgenden hervorgeht, als ein Hydrat der Silicopropionsäure betrachtet werden muss. Bei 100° getrocknet, stellt sie ein weisses amorphes Pulver dar, für welches die Analysen die Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ festgestellt haben.

Die Silicopropionsäure ist im äussern Ansehen der Kieselsäure sehr ähnlich, unterscheidet sich aber wesentlich von dieser durch ihre Verbrennlichkeit. Beim Erhitzen verglimmt sie, es entweichen brennbare Gase und es bleibt eine graue Masse zurück, die selbst beim Glühen im Sauerstoff-Strom nicht vollständig weiss wird. Die Säure löst sich nicht in Wasser, aber beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge. Aus dieser Lösung wie sie analog der Kieselsäure durch HCl nicht abgeschieden, dampft man aber unter Zusatz von Salmiak ein, so bleibt neben diesem ein in Wasser unlöslicher Rückstand, der un-

veränderte Silicopropionsäure darstellt. Dieselbe ist in concentrirten Sodalösungen selbst beim Kochen nicht löslich (Unterschied von Kieselsäure), ihre alkalischen Lösungen werden dagegen theilweise durch Kohlensäure gefällt, während ein andrer Theil aus der Lösung durch Abdampfen mit Salmiak gewonnen wird.

Wenn auch die Eigenschaften des neuen Körpers uns noch nicht erlaubt haben, Salze desselben im reinen Zustand darzustellen, so scheint uns doch seine Natur als die einer schwachen Säure sicher gestellt und schon deshalb verdient die Verbindung ein besonderes Interesse, da sie die erste kohlenstoffhaltige Kieselsäure ist. Ihrer Formel nach enthält sie die Gruppe SiO_2H , welche der Gruppe CO_2H analog ist; sie bildet ein Glied einer Säurenreihe, deren Glieder untereinander homolog sind, von denen sich wahrscheinlich noch einige in ähnlicher Weise darstellen lassen.

8. J. W. Gunning: Beitrag zur Erklärung chemischer Erscheinungen nach mechanischen Principien.

(Eingegangen am 10. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Im dritten Hefte des sechsten Supplementbandes der Annalen der Chemie und Pharmacie hat Hr. Prof. Landolt über das Ammoniumamalgam einige Versuche mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dass dieses den Wasserstoff und den Stickstoff stets in den zur Bildung des Ammoniums, NH_4 , erforderlichen Verhältnissen befasst. Weiter wurde beim Studium der Einwirkung des Amalgams auf Metallsalzlösungen gefunden, dass dasselbe aus Kupfer- und Eisenlösungen nicht die Metalle fällt, wie das Kalium- und Natriumamalgam, sondern sich dabei in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zersetzt. Während erstere Versuche die Existenz eines NH_4 , als solches in Quecksilber gelöst, wahrscheinlich erscheinen lassen, sollen die letzteren gegen diese Ansicht sprechen, weil das Ammonium sich dem Kalium und Natrium analog verhalten müsste. Letztere Schlussfolgerung erscheint mir nun nicht ganz gerechtfertigt. Die Bildung der Amalgame erfolgt bekanntlich niemals ohne Wärmeerscheinungen, und man muss, mag man diese Körper als wirkliche chemische Verbindungen oder nur als Lösungen betrachten, beim Studium ihres chemischen Charakters diesem Umstande Rechnung tragen. Es ist namentlich durch die Untersuchungen Regnault's bekannt geworden, dass gewisse Metalle bei der Auflösung in Quecksilber Wärme, andere Kälte erzeugen. Im Sinne der neueren physikalischen Theorien heisst dies. erstere verlieren, letztere gewinnen dabei an Arbeitsvermögen. Diese Verkleinerung oder Vergrößerung des Arbeitsvermögens muss sich abspiegeln