

204. A. Ladenburg: Ueber die Reductionsprodukte des Orthoameisenäthers.

(Eingegangen am 7. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Behandelt man Orthoameisenäther mit Zinkäthyl und Natrium in ähnlicher Weise, wie ich früher für den Orthokieseläther angegeben habe, so tritt eine ziemlich lebhaft Reaction ein, bei der sich brennbare Gase entwickeln und metallisches Zink abscheidet. Um die Zersetzungsprodukte zu isoliren, habe ich etwa 100 Grm. des Aethers mit 40 Grm. Zinkäthyl gelinde am aufsteigenden Kühler erwärmt und nach und nach 20 Grm. Natrium zugesetzt. Nach Beendigung der Einwirkung ward destillirt, das Destillat mehrfach fractionirt und so das über 144° siedende von den früher übergehenden Theilen getrennt. Diese wurden zurückgestellt, während die hochsiedende Portion von Neuem der reducirenden Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium ausgesetzt und wie oben behandelt wurde. Diese Operationen wurden im Ganzen 5 Mal wiederholt und schliesslich das etwa 12 Grm. betragende Produkt wiederholt fractionirt. Dabei trennte es sich zum Wesentlichen in 2 Portionen, von denen die eine gegen 100° , die andere zwischen 142° und 144° siedete.

Die letztere besass noch den Geruch des Orthoameisenäthers, dessen Siedepunkt bei 146° liegt. Sie gab bei der Analyse 58,99 pCt. C und 12,10 pCt. H, während Orthoameisenäther 56,7 pCt. C und 10,9 pCt. H, das erste Reductionsprodukt $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_2$ 63,63 pCt. C und 12,12 pCt. H verlangt. Um mich zu überzeugen, ob hier wirklich ein solcher Sauerstoff-ärmerer Körper, das Propional, entstanden sei, habe ich die Flüssigkeit durch wässrige Jodwasserstoffsäure zersetzt und die ersten Tropfen des Destillats aufgefangen. Diese siedeten gegen 54° (Propionaldehyd soll nach Chancel bei 62° , nach Rossi bei 49° siedend), und zeigten die Reactionen eines Aldehyds; sie waren aber jodhaltig (von Jodäthyl) und gaben bei der Oxydation mit Chromsäure eine flüchtige Säure, deren Silbersalz Zahlen lieferte, die sich mehr dem essigsäuren als dem propionsäuren Silber nähern, so dass ich nicht mit Bestimmtheit die Bildung von Propional behaupten kann.

Dagegen ist es mir gelungen, aus den niedrig siedenden Fractionen eine bestimmte Verbindung, die als Reductionsprodukt des Orthoameisenäthers aufgefasst werden muss, zu isoliren. Eine Verbrennung dieser Flüssigkeit gab 62,95 pCt. C und 15,38 pCt. H. Es lag also offenbar ein Kohlenwasserstoff vor, der durch einen sauerstoffhaltigen Körper verunreinigt war. Zur Trennung habe ich die Substanz mit conc. Schwefelsäure behandelt, worin sie sich nur theilweise löste. Das Unlösliche ward getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt, wo es fast vollständig zwischen 95° und 98° übergang. Die-

ser Theil gab bei der Analyse 83,56 pCt. C und 15,64 pCt. H, während der Kohlenwasserstoff C_7H_{16} 84,0 pCt. C und 16,0 pCt. H verlangt. Die Dampfdichte im Wasserdampf nach Hofmann gab 101,5 während das Molekulargewicht 100,0 beträgt.

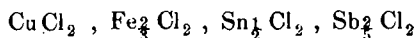
Dieses Heptylhydrür, dem seiner Entstehung nach die Formel $CH(C_2H_5)_3$ zukommt und das man Triäthylmethan nennen kann, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Petroleumgeruch, die bei 96° siedet und deren spec. Gew. bei 27° : 0,689 beträgt. Es scheint von allen bekannten Heptanen verschieden zu sein, jedenfalls ist es isomer mit dem von Friedel und mir entdeckten Carbdimethyläthyl, das bei 86° siedet.

205. A. Ladenburg: Ueber die Anwendung der Elektrolyse zur Molekulargewichtsbestimmung.

(Eingegangen am 7. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der letzten Correspondenz des Hrn. Schiff (S. 642) bespricht derselbe eine Arbeit von Paterno, welche diesen Gegenstand behandelt. Der Güte des Hrn. Verfassers verdanke ich die Originalabhandlung, welche mich in den Stand setzt, meine entgegenstehende Ansicht hier mitzuthemen.

Die Hypothese, wonach derselbe elektrische Strom eine gleiche Zahl Moleküle verschiedener Substanzen in derselben Zeit zersetzt, ist nicht unhaltbar, sie lässt sich nur einstweilen mit den Thatsachen in keinen directen Zusammenhang bringen und also auch durch diese nicht stützen. Wenn daher Paterno aus den Mengen der abgeschiedenen Elemente einen Schluss zieht auf die Molekulargewichte der zersetzten Verbindungen, so kommt er zu unbrauchbaren Resultaten. Paterno selbst führt an, dass aus Kupferchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorid und Antimonchlorid gleiche Chlormengen abgeschieden werden, die Quantitäten der zersetzten Stoffe also im Verhältniss folgender Formeln:



und nicht im Verhältniss der Molekulargewichte stehen. Solcher Beispiele könnte man noch mehrere anführen. Dass in andern Fällen die Thatsachen aus der Auffassung von Paterno sich erklären lassen, beweist nichts. So werden H_2O , H_2O_2 , $CuCl_2$ und Cu_2Cl_2 im Verhältniss der Molekulargewichte zerlegt, weil sie dieselbe Atomzahl einwerthiger Elemente enthalten, und weil derselbe Strom in gleichen Zeiten eine gleiche Zahl von Valenzen zu lösen im Stande ist. Diese Auffassung des elektrolytischen Gesetzes umfasst die Thatsachen und ist im Geiste der heutigen Theorie ausgedrückt*).

*) Vgl. Salet im *Dict. de Chimie* I, pag. 81.