

scheinlich in der Weise, dass die zunächst gebildeten Additionsprodukte sofort in Halogenwasserstoff und Substitutionsprodukt zerfallen. Ist aber einmal das Maximum der Substitution erreicht, so fehlt dem Additionsprodukt die Tendenz, zu zerfallen und es erreicht eine Beständigkeit, die uns erlaubt, es zu isoliren und zu untersuchen.

Dieses theoretischen Interesses wegen sind die Additionsprodukte einer grösseren Beachtung werth, als sie bis jetzt gefunden haben. Bei der Darstellung von Substitutionsprodukten aromatischer Körper zunächst entstehende, leicht zersetzliche Körper werden sich oft als Additionskörper erweisen und so das ganz allgemeine Auftreten derselben darthun.

Zürich im August 1875.

363. V. Schwarzenbach: Zur Chemie der die Amidgruppe führenden Metallsalze.

(Eingegangen am 1. October.)

Nachdem ich früher in skizzenhaften Andeutungen darauf aufmerksam gemacht hatte, dass der Körper $\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg} \text{---} \text{Cl} \end{array}$ unter gegebenen

Umständen mit Jod und Schwefel höchst eigenthümliche und zum Theil unerwartete Umsetzungen zeige ¹⁾, bin ich nun durch weitere Untersuchungen in den Stand gesetzt die betreffenden Angaben wesentlich auszudehnen und zu ergänzen. Es ist dies besonders desswegen der Fall, weil die Studien nicht nur auf das Verhalten zu den übrigen Salzbildnern, sondern auch auf die Reactionen mit den Haloïden organischer Radikale ausgedehnt wurden, und auch in diesem Falle einige auffallende Resultate geliefert haben.

Es ist also seiner Zeit erörtert worden, dass das Jod für sich in keine andere Wechselwirkung mit dem weissen Präzipitate tritt, als dass es Quecksilberjodid unter gleichzeitiger Sublimatbildung mit demselben erzeugt, wobei die Amidgruppe ohne auffallende Nebenerscheinung verschwindet. In der That kann man Jod in beliebigen Mengenverhältnissen mit dem Präzipitate zusammenreiben, oder in bedecktem Tiegel erhitzen ohne etwas Anderes als, besonders im letztern Falle, die Bildung von prachtvollen Krystallen rothen Jodquecksilbers zu beobachten. Anders gestaltet sich die Sache wenn das Gemenge von Jod und Präzipitat mit Weingeist übergossen wird, da dann selbst in offenen Gefässen nach einiger Zeit eine heftige Explosion eintritt, welche,

¹⁾ Vergl. Wittstein's Vierteljahresschrift Bd. 11 und 13.

wenigstens bei Anwendung von Glasgefässen, unausweichlich die Zertrümmerung der letztern im Gefolge hat, immerhin genau nur bis zu der Höhe welche das Niveau der Flüssigkeit erreichte. Es ist hierbei ganz gleichgültig ob ein fein geriebenes und inniges Gemenge beider Substanzen angewendet wird, oder ob grössere zusammengeballte Stücke des Präzipitates mit blätterigen Jodkrystallen sorglos geschichtet wurden. Dieser Vorgang wurde seither genauer beobachtet und ergab nachstehende Einzelheiten.

In einem weithalsigen Kochkölbehen von 160 CC. Inbat wurden 2 Grm. Präzip. mit 5.04 Grm. grossblättrigem, französischen Jod (entsprechend 5 Jod-Atomen auf 2 Molekül Präzip.) durch blosses Schütteln gemengt und mit 60 grm. 80procentigem Alkohol übergossen; von der 8. Minute an fingen einzelne Gasblasen an aufzusteigen, welche sich in ungleichmässigem, langsamen Tempo folgten bis zum Eintritte der Explosion, welche in der 35. Minute stattfand. Da in anderen Fällen bei gleichen quantitativen Verhältnissen aber innigerem Gemenge eine viel raschere Gasentwicklung eintrat, welche eine wallende Bewegung der Flüssigkeit veranlasste, so hängte ich ein Thermometer bis in die Flüssigkeit ein, konnte aber bis zur Explosion nie ein Steigen desselben auch nur um 1° C. beobachten, das Thermometer blieb auch regelmässig bei der Zertrümmerung des Gefässes unbeschädigt. Im directen Sonnenlichte tritt die Explosion meist weit rascher ein, sie erfolgte manchmal schon in der 9. und 10. Minute. Wenn die Gasentwicklung so rasch vor sich geht, dass sie starkes Aufschäumen bewirkt, so kann man zuweilen die Ausscheidung krystallinischen Sublimates während der Reaction constatiren, im Uebrigen bestehen die durch die Explosion umhergeschleuderten Massen aus rothem Jodquecksilber und Jodstickstoff welch' letzterer in stark knisternden Partikeln auf weitem Umkreise angetroffen wird. Zur Identification des Gases wurden die Experimente auch in geschlossenen, mit Gasleitungerohr versehenen Kolben vorgenommen und das Gas aufgefangen, dasselbe erwies sich als Stickstoff; es muss zu diesem Zwecke der Kolben in eine kleine offene Holzkiste gestellt werden damit die Trümmer desselben die eudiometrische Vorrichtung nicht gefährden.

Da nun das Jod an und für sich diese Erscheinungen niemals zu Stande bringt, so mussten dieselben offenbar dem gleichzeitigen Einflusse des Alkohols zugeschrieben werden, es fragte sich dabei nur, ob dieser als einfaches Lösungsmittel fungiren, oder in eine anderweitige Wechselwirkung trete; um dies zu ermitteln, erschien es am einfachsten denselben durch andere Lösungsmittel zu ersetzen und wurden deshalb der Reihe nach Schwefelkohlenstoff, Propylalkohol, Amylalkohol, Chloroform und Glycerin angewendet, ohne dass selbst nach 24 Stunden eine Explosion eingetreten wäre.

Nimmt man, wie es bei den ersten Experimenten geschehen ist,

bloss auf Stickstoff- und Wasserstoffgehalt des Präzipitates Rücksicht, so genügen die 5 Jod-Atome zur Formulirung des Processes vollständig, selbst die Bildung von Jodquecksilber ist bei der nachgewiesenen Entwicklung von gasförmigem Stickstoff noch erklärlich, da aber die Menge des letztern je nach der Intensität des Umsatzvorganges variabel zu sein pflegt, so erschien es geboten, das Jod auch im Verhältniss von 6 Atomen entsprechend der Sättigungscapacität aller Bestandtheile, unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Sublimatbildung, anzuwenden. Als Letzteres geschah änderte sich die Sache in Betreff der übrigen Lösungsmittel insofern, als nur bei Anwendung von Chloroform und Amylalkohol sehr starkes Knallen innerhalb der Flüssigkeit eintrat, ohne indessen jemals mit Zertrümmerung des Gefässes zu endigen. Der Aethylalkohol bildet also jedenfalls in nicht leicht erklärlicher Weise das geeignetste Vehikel für das Jod bei dieser Reaction.

Chlor. Gasförmiges Chlor wirkt ebenfalls mit höchster Energie zersetzend auf den weissen Präzip. ein. Trägt man Pulver desselben in einen mit Chlorgas gefüllten offenen Gaskolben, so erhitzt es sich nach wenigen Minuten sehr stark, geräth in wallende Bewegung und es erfolgt entweder sofort Explosion, oder, was häufiger der Fall ist, man beobachtet eine lebhaftere Feuererscheinung in Form einer ziemlich lange anhaltenden grün leuchtenden Flamme. Dass in einem Kolben von 180 CC. eingefüllte Chlorgas, auf die Normalverhältnisse zurückgerechnet, wurde zu 6 Atomen angenommen und 0.67 Grm. fein geriebener Präzip. (entsprechend 1 Molekül) eingetragen. Die erwähnten Erscheinungen traten in wenigen Minuten ein, Magnesiumlicht schien keinen beschleunigenden Einfluss auszuüben. Der Rückstand entwickelt mit Kalilauge kein Ammoniak mehr, er ist völlig in Wasser löslich und besteht nur aus Sublimat. Der Stickstoff wird im Explosionsfalle, wenigstens theilweise in Chlorstickstoff übergeführt, sonst aber, wie die wallende Bewegung des Pulvers zeigt, in Gasform entwickelt.

Brom. Die Erscheinungen, welche das Brom bewirkt, sind den vorigen analog.

Es war nun von Interesse zu wissen, ob auch andere die Amidgruppe führende Metallsalze ähnliche Verhältnisse darbieten und deshalb fein geriebenes Cuprammoniumnitrat mit Jod im Verhältniss von 1 Molek. zu 7 Atomen gemischt und mit Alkohol übergossen; bald traten stärkere und schwächere Explosionen innerhalb der Flüssigkeit ein, welche indess nie zur Zertrümmerung des Gefässes führten, übereinstimmend verhielt sich das Cuprammoniumsulfat.

Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkoholradicale erleiden, bei gewöhnlicher Temperatur und in offenen Gefässen wenigstens, keine Umsetzung mit dem weissen Präzipitate; auch als Chloräthyl in einer zur Verflüssigung der schwefligen Säure bestimmten

Röhre damit zusammengebracht war und bei einer Temperatur von 30° C. ein ziemlicher Druck obwaltete, war keine Einwirkung zu constatiren, während die entsprechenden Verbindungen der Säureradicale sich durchgängig innerhalb weniger Minuten stark mit dem Präzipitate erhitzen und unter heftiger Reaction mit der Bildung des betreffenden Amides endigen. Zur Erläuterung möge, da alle analogen Verbindungen sich ähnlich verhalten, nur ein Beispiel hervorgehoben werden. Drei Gewichtstheile Präzipitat mit 1 Gewichtstheil Acetylchlorid übergossen erhitzen sich nach einigen Augenblicken so, dass Letzteres in heftiges Sieden geräth und am besten mit aufsteigendem Kühler verbunden wird. Die Reaction ist in kurzer Zeit vollendet und liefert als Endprodukte Sublimat nebst Acetamid; so ausserordentlich einfach dieselbe zu schematisiren ist, so verläuft sie doch meist nicht in der vorauszusetzenden Einfachheit. Es wird nämlich häufig beobachtet, dass die fest gewordene Masse roth gefärbt erscheint, aus derselben zieht Alkohol mit purpurrother Farbe einen Körper aus, welcher durch Wasser daraus in rothen, amorphen Flocken fällbar ist. Diese Substanz liefert bei sehr vorsichtigem Erhitzen ein weisses Sublimat, das sich als Calomel erweist, bei rascherem Steigern der Wärme dagegen ein graues; sie löst sich sehr leicht in kalter Salz- und Salpetersäure mit purpurrother Farbe, die letztere Lösung wird beim Kochen goldgelb und lässt kugelförmige Nadelaggregate krystallisiren, welche Merkuridnitrat sind, die überstehende Flüssigkeit ist chlorhaltig. Der Körper entwickelt mit bromirter Kalilauge lebhaft Stickstoff, er enthält somit wenigstens Quecksilber, Stickstoff und Chlor, seine Formel aber konnte ich nicht ermitteln, da die grösste Menge von 0,062 Grm., die mir erhältlich war, zu einer quantitativen Analyse nicht ausreichte.

Chloracetyl und Chlorbenzoyl erhitzen sich mit Cuprammoniumsulfat besonders auf Zusatz einiger Tropfen Wasser sehr stark, es tritt eine sehr heftige Reaction ein, bei welcher aber das Wasser insofern mitspielt, dass weniger die Amide entstehen als Ammoniak und die Säuren regenerirt werden. Bei der Einwirkung des Chloracetyls beobachtet man während der Reaction zuerst Ausscheidung von rothem Kupferoxydul, welches im Laufe derselben wieder verschwindet.

Bern, im September 1875.