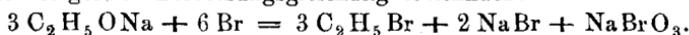


theils durch Analysen constatiren: Essigäther, Bromwasserstoffsäure, Bromal (analysirt als Bromalhydrat), Bromäthyl, wenig bromsaures Natrium, Bromnatrium.

Eine Erklärung für diese Beobachtungen lässt sich nach meiner Meinung finden, wenn man die Einwirkung des Broms auf das Aethylat nach drei Seiten hin betrachtet:

- 1) Entziehung des Natriums, Verbindung mit dem Aethyl als solchem, unter Bildung von Bromnatrium, Bromäthyl und bromsaurem Natrium, welches letztere sich während der ersten heftigeren Einwirkungen allerdings zersetzt und nur bei der zuletzt eintretenden weniger heftigen Absorption erhalten bleibt. Der Vorgang würde nach folgender Zersetzungsgleichung stattfinden:



- 2) Oxydirende Einwirkung des Broms unter Bildung von Essigäther, Bromnatrium und Bromwasserstoff:



- 3) Oxydirende und zugleich substituierende Wirkung, indem das Brom das Aethylat in Bromnatrium, Bromwasserstoff und Aldehyd zersetzt, aber in diesem Aldehyd zugleich drei Wasserstoffatome substituirt, so dass daraus Tribromaldehyd oder Bromal wird:



**385. Albert R. Leeds: Mittheilungen aus dem chemischen
Laboratorium des Stevens Institute of Technology,
Hoboken V. S.**

(Eingegangen am 26. Septbr., vorgelesen in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Notiz über Zinkwasserstoff. Reducirende Wirkungen des Wasserstoffs, speciell auf Silbernitratlösung.

Bei der Untersuchung des Wasserstoffs, dargestellt aus dem Zink der *Passaic Zinc-Co.* mittelst reiner verdünnter Schwefelsäure, stellte sich heraus, dass derselbe eine Spur Zink — augenscheinlich in Form von Zinkwasserstoff — enthielte. Es konnte dasselbe nachgewiesen werden in dem Wasser, der conc. Schwefelsäure, der verdünnten Salzsäure und Salpetersäure, durch welche das Gas gestrichen war. Bei Fragen, welche auf die Farbe der Flammen von Gasen Bezug haben, ist die Berücksichtigung einer möglichen Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen von grösster Wichtigkeit. Ch. Violette (*Compt. rend.* [LXXVII 940, 942]) hat den Beweis geliefert, dass auf gewöhnliche Art dargestelltes Wasserstoffgas nach passender Reinigung keine Spur von Kohlenwasserstoffen enthalte. Es konnte daher die Thatsache, dass reines Wasserstoffgas mit nahezu farbloser Flamme brannte, während die Flamme desjenigen, in welchem Zinkwasserstoff

vermuthet wurde, stark blau gefärbt erschien, als ein besonderer Beweisgrund für die Existenz dieser Wasserstoffverbindung angesehen werden.

In der zur Reinigung des Wasserstoffs benutzten, mit Bimsteinstücken und Silbernitratlösung gefüllten URöhre war eine merkwürdige Veränderung wahrnehmbar. Die Wände derselben sowie Stellen des Bimsteins hatten sich mit einer grauen Haut überzogen, in der überschüssigen Flüssigkeit selbst war ein grauer Niederschlag entstanden. Die Analyse ergab die Abwesenheit jeglicher Spur von Arsen; die Ausscheidung war metallisches Silber. — Ausserdem hatten sich auf dem Bimstein oberhalb der Silbernitratlösung an dem dem Wasserstoffapparate zugekehrten Ende der URöhre lichtcitronengelbe Krystalle ausgeschieden, von ungefähr $1\frac{1}{2}$ Mm. Höhe, 1 Mm. Dicke, mit spitzpyramidaler Begrenzung und rhombischer Basis — augenscheinlich rhombische Octaeder —. Durch Wasserstoff wurden sie bei Rothgluth zu metallischem Silber reducirt, unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen Form. In 1000 Th. Wasser waren sie unlöslich, löslich jedoch in verdünnter Salpetersäure beim Erhitzen. Sie waren Silbernitrit. Sehr interessant waren die erhaltenen quantitativen Resultate in Betreff der Reduction metallischen Silbers aus seinen Lösungen. Als ich schon ziemlich weit in ihrem Studium vorgeschritten war, fand ich eine sehr werthvolle Untersuchung von J. W. Russell (Ch. Soc. Jour [2] 12, 3) über denselben Gegenstand. Da die Art meiner Versuche sowie deren Resultate etwas verschieden sind, so werde ich soviel von meiner eigenen Arbeit aufnehmen, wie mir unabhängigen Werth zu haben scheint, umso mehr als Pellet (Compt. rend. 78, 1132), auf sehr unbefriedigende Gründe hin und auf nicht beweisende experimentelle Daten gestützt, die Genauigkeit der Versuche Russel's n Frage zieht.

Der entwickelte Wasserstoff wurde durch saure Eisenvitriollösung, conc. Schwefelsäure, über durch Alkohol gereinigtes Kalihydrat und durch mehr als 20 Fuss lange, mit Silbernitratlösung gesättigtem Bimstein und Astbest gefüllte Gefässe geleitet. Eine nach Passiren einer solchen Länge unabsorbirt gebliebene Spur Zinkwasserstoff wäre nicht im Stande, die erhaltenen überraschenden Resultate zu erklären. — Eine Quantität krystallisirten Silbernitrats wurde bereitet, dasselbe zeigte gegen Alizarin eine sehr deutliche saure Reaction, obwohl es gegen Lackmus ohne Wirkung blieb. Nach dem Erhitzen zum angehenden Schmelzen war die Reaction gegen Alizarin immer noch, obwohl sehr schwach, sauer. Drei URöhren, deren Biegungen in cylindrische Röhren von $1\frac{1}{2}$ Cm. Durchmesser und 20 Cm. Länge geblasen waren, wurden mit dem Ende des Reinigungsapparates und unter einander verbunden. Sie waren mit je 20 CC. einer Lösung des oben genannten Silbernitrats an-

gefüllt. Sie enthielt 0.32304 Gr. Silbernitrat auf den CC. oder 6.4608 Gr. Ag NO_3 entsprechend 4.104 Ag in 20 CC. Es wurde ihnen eine Neigung gegeben derart, dass das Gas in jeder möglichst dieselbe Flüssigkeitshöhe durchstreichen musste und mit nahezu derselben Flüssigkeitsoberfläche in Berührung war.

Dauer der Einwirkung (a) $5\frac{1}{2}$ Stunden (b) 22 (c) 21. Temp. 24° bis 30° C. Ausgeschiedenes Silber (a) = 0.0754 Gr., (b) = 0.3450 Gr., (c) = 0.2806 Gr. Die ausgefällten Mengen Silbers sind fast genau proportional den Zeiten. Die Gesamtmenge des in den drei URöhren gefällten Silbers beträgt 0.701. Die Mengen, die daher proportional sind mit $5\frac{1}{2}$, 22 und 21 Stunden:

| | | | |
|----------|---------------|--------------|--------------|
| | 0.0795 Gr. Ag | 0.318 Gr. Ag | 0.303 Gr. Ag |
| gefunden | 0.0754 „ „ | 0.345 „ „ | 0.2806 „ „ |

Um zu entscheiden, ob auch in kürzerer Zeit jene Proportionalität annähernd stattfindet, wurden zwei weitere gleichartig vorbereitete URöhren auf dieselbe Art $2\frac{3}{4}$ Stunden lang mit Wasserstoff behandelt. Es wurden gefunden

$$(d) = 0.059 \text{ Gr. Ag} \quad \text{und} \quad (e) = 0.064 \text{ Gr. Ag.}$$

Die Mengen sind nicht genau dieselben. Es mag dies der Thatsache zuzuschreiben sein, dass die Röhren nicht so sorgfältig aufgestellt waren, dass Flüssigkeitshöhe und Oberfläche in jeder genau dieselben waren. Aber es ergibt sich schlagend, dass der Wasserstoff, nachdem er schon bedeutende Reduction in einer Röhre bewirkt hat, seine Fähigkeit, weiter reducierend zu wirken, nicht im Geringsten einbüsst, was nicht der Fall sein könnte, wenn dieselbe auf einer Verunreinigung wie Zinkwasserstoff beruhte. Um zu sehen, welches die Grenze der Fällbarkeit sein würde, und ob, indem wir uns dieser Grenze nähern, die Reduction in demselben Maasse stattfinden würde, wurden die jedesmaligen Filtrate auf gleiche Art einem langsamen Wasserstoffstrome ausgesetzt. Resultate:

| | | | |
|--------------------------------------|--------------|--------------|-----------------------|
| In den ersten $2\frac{3}{4}$ Stunden | 0.062 Gr. Ag | oder | 0.0225 Gr. per Stunde |
| „ „ folg. 36 „ | 0.4372 „ „ „ | 0.0122 „ „ „ | |
| „ „ „ 18 „ | 0.114 „ „ „ | 0.0063 „ „ „ | |
| „ „ „ 18 „ | 0.040 „ „ „ | 0.0022 „ „ „ | |

Es ist augenscheinlich, dass wir hierin die Grundlage für eine mathematische Discussion der relativen Intensitäten der Kräfte haben, die bei der Fällung von Silber und Aufhaltung derselben in Betracht kommen. Indem wir die Zeiten als Abscissen, die ihnen entsprechenden Mengen Niederschlags als Ordinaten abtragen, sollten wir eine Curve erhalten, die die gesuchten Beziehungen ausdrückt. Indem wir diese Curve für verschiedene Concentrationsgrade, Temperaturen, Drucke und Gasvolumina construiren, sollten wir im Stande sein, eine erschöpfende Analyse dieser Beziehungen zu machen und dieselben mathematisch zu verbinden.

Die Erscheinungen zu Anfang der Reduction unterscheiden sich bedeutend von den von Russell beobachteten. Er sagt ungefähr Folgendes: „durch eine gesättigte Lösung muss der Wasserstoff ungefähr eine halbe Stunde geleitet werden, ehe eine Reduction stattfindet etc.“ Nachdem der Wasserstoff lange genug durch die Flüssigkeit gestrichen war, um eine theilweise Aenderung der Atmosphäre zu bewirken, ein Zeitraum von nur einigen Minuten, trat eine äusserst zarte Färbung in der Flüssigkeit ein, welche nach und nach deutlich blau-violett wurde. Die Flüssigkeit wurde alsbald trübe und rasch grau, worauf die Fällung stattfand. Die Erscheinung des Silbers ist sehr schön, besonders nachdem die Fällung einige Zeit stattgefunden hat, indem die Krystalle gross und glänzend sind.

In allen Fällen wird nach Ausfällen des Silbers die Lösung zunehmend sauer.

So ergab sich in einem Falle:

0.6320 Gr. gefälltes Ag oder 15.34 pCt. des vorhandenen,
durch die Fällung in Freiheit gesetzte Salpetersäure

0.3688 Gr. oder 15.34 pC. der Gesamtmenge,
ohne dass die Grenze der Fällbarkeit erreicht gewesen wäre.

386. Ant. Fleischer: Zur Frage über die Structur der Cyansäureverbindungen.

(Eingegangen am 29. Septbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In zwei Aufsätzen¹⁾ habe ich meine angestellten Versuche zur Klärung obiger Frage mitgetheilt, von zwei Seiten her erfolgten Bemerkungen darauf, die ich nicht unerwidert lassen kann.

Herr Nencki²⁾ meint, dass, wenn ich den allbekanntesten Experimenten (s. unten), die also auch mir bekannt sein mussten, mehr Aufmerksamkeit geschenkt hätte, ich schwerlich den apodictischen Ausspruch betreffs des Mangels an experimenteller Grundlage in dieser Frage, gethan haben würde.

Ich habe den von diesem Herrn enumerirten Beobachtungen mehr Aufmerksamkeit geschenkt, und bin in Folge dessen gezwungen meinen obigen Ausspruch noch kategorischer zu wiederholen.

Wenn jemand den leichten Zerfall der Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak, die Bildung von Formamid aus derselben durch nasirenden Wasserstoff, die Bildung der isocyansaurem Aether aus cyansaurem Kalium durch Destillation mit Aetherschwefelsäure, die

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 436, 988.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 1012.