

gefällt; nach Absatz des Goldes wurde sie filtrirt, das Gold gewogen, und der Ueberschuss der Lösung an schwefliger Säure mit übermangansaurem Natrium oxydirt, bis dieses nicht ferner entfärbt wurde. Nach Zusatz von Salpetersäure und Wasser wurde alsdann die Chlorwasserstoffsäure mit Silbernitrat niedergeschlagen, und das gebildete Chlorsilber gewogen. Das Resultat der Analyse dreier verschiedener Präparate war folgendes:

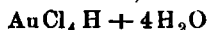
	I.	II.	III.	
Goldchlorid	4.381	4.040	4.169	Gr.
Chlorsilber	6.071	5.602	5.815	-

Man berechnet hieraus folgende procentische Zusammensetzung:

		I.	II.	III.
Au	196.7	47.80	47.68	47.21
Cl ₄	141.8	34.46	34.27	34.29
H	1.0	0.24		
4H ₂ O	72.0	17.50		

$\text{AuCl}_4\text{H} + 4\text{H}_2\text{O}$ 411.5 100.00

Da ein Wassergehalt von 3 Molekülen 49.98 pCt. Gold und 36.04 pCt. Chlor geben würde, ist es zweifellos, dass

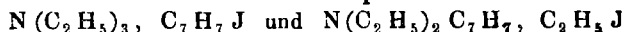


die Formel des chlorwasserstoffsäuren Goldchlorids ist.

Kopenhagen, Univ.-Laborat., September 1877.

411. A. Ladenburg: Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffs. (Eingegangen am 10. Octbr.; verl. in d. Sitzung von Hrn. Salkowski.)

Die Existenz zweier isomerer Körper mit den Formeln



habe ich durch das verschiedene Verhalten derselben bei der Destillation mit verdünnter HJ begründet. Während die erstgenannte Verbindung sich bei dieser Reaction in die Componenten Triäthylamin und Jodbenzyl spaltet, zeigt das Isomere keinerlei Zersetzung.

Die Richtigkeit dieser Thatsachen ist von V. Meyer bezweifelt worden. Er behauptet, es trete in keinem Fall eine Zersetzung mit HJ ein. Allerdings muss er jetzt zugeben, dass bei der Destillation von Lösungen des Triäthylbenzylammoniumjodürs mit HJ Jodbenzyl entsteht, er schreibt dies aber einer Verunreinigung zu und indem er meine Gegenbeweise ignorirt, sucht er seine Behauptung durch einen Versuch zu stützen, bei welchem die mit HJ während einiger Zeit destillirte Lösung, welche dabei jodbenzylhaltige Destillate lieferte, nachher mit Natronlauge übersättigt und destillirt kein Triäthylamin erzeugen soll. Doch widerspricht er sich hier selbst, indem er es einige Zeilen weiter dahingestellt sein lässt, ob er auch neben Ammoniak,

wie zu vermuthen, eine organische Aminbase erhalten habe. ¹⁾ (Vergl. S. 1293.) Wenn dem Versuch überhaupt ein Werth beigelegt werden könnte, was ich nicht glaube, so müsste er noch eher zu meinem Gunsten gedeutet werden. Da dabei wahrscheinlich kleine Mengen einer organischen Aminbase erhalten worden waren, so durfte derselbe keinesfalls als Beweis für das Nichtentstehen einer dieser Basen herangezogen werden.

Dass übrigens bei der Destillation mit H J sowohl Jodbenzyl wie Triäthylamin entstehen, lässt sich sehr leicht beweisen. Ich werde hier einen Versuch beschreiben, bei dem diese beiden Spaltungsprodukte isolirt und vollständig charakterisirt wurden, bei dem ausserdem nachgewiesen wurde, dass dabei, entgegen den Angaben von V. Meyer, keine Spur irgend eines Harzes auftritt. Wenn solches wirklich von V. Meyer beobachtet wurde, ²⁾ so kann der Grund dafür nur in der Unreinheit seiner Jodwasserstoffsäure oder dergleichen vermuthet werden.

Der Inhalt zweier Röhren, die mit je 10 Gr. Triäthylamin und der entsprechenden Menge Benzylchlorid (beide in vollständig reinem Zustande) beschickt und dann einige Stunden auf 120° erhitzt worden waren, wurde in Wasser gelöst, von dem zurückgebliebenen Oel (das etwa 7 Gr. betrug) getrennt, mehrfach mit Aether geschüttelt und von diesem durch Erwärmen auf dem Wasserbade befreit. Die dann bleibende wasserhelle, farb- und geruchlose Lösung wurde mit Silberoxyd entchlort. Da die filtrirte Flüssigkeit, wie ich schon früher angegeben habe, Triäthylamin enthält, so wurde sie im Exsiccator über Schwefelsäure so lange stehen gelassen, bis eine Probe bei der Destillation ein durchaus neutrales Destillat lieferte.

Diese Lösung ³⁾ wurde dann mit farbloser Jodwasserstoffsäure von 1.4 spec. Gewicht schwach übersättigt und der Destillation unter-

¹⁾ Widersprüche finden sich auch an anderen Stellen: Auf S. 971 erklärt V. Meyer seinerseits die Discussion für geschlossen, nimmt sie aber S. 1291 wieder auf, indem er auf seine frühere Erklärung verweist.

²⁾ Wahrscheinlich war dieses Harz geschmolzenes und dann zu einem Kuchen erstarrtes Perjodid.

³⁾ Es beliebt V. Meyer diese Lösung eine „rohe Lösung“ zu nennen, wobei er wieder vollständig ignorirt, dass das aus dieser Lösung von mir gewonnene Platindoppelsalz bei der Analyse durchaus stimmende Zahlen lieferte. Er behauptet dagegen in diesen Lösungen mannigfaltige Verunreinigungen nachweisen zu können. Nämlich:

1) Einen Körper, der die Braunfärbung derselben beim Stehen bewirke. Nun ist aber der braune Körper nichts anders als etwas Silberoxyd, wie ich bestimmt nachweisen konnte. Dieses bleibt zunächst in der Flüssigkeit gelöst (wahrscheinlich weil sie etwas Triäthylamin enthält) und scheidet sich beim Stehen aus.

2) Ein Chlorid, das nicht durch Silberoxyd wohl aber durch salpetersaures Silber sein Chlor abgeben soll. Diese Annahme beruht auf der Beobachtung, dass die Flüssigkeit selbst nach Behandlung mit einem Ueberschuss von Silberoxyd, durch salpetersaures Silber und Salpetersäure eine sehr geringe Trübung zeigt. Es

worfen, ganz genau in der Weise und mit allen Vorsichtsmaassregeln wie ich früher angegeben habe (vergl. S. 564). Auch wurden dabei wieder genau dieselben Beobachtungen gemacht: Anfangs wurden nur schwach riechende Destillate erhalten, später aber war der Geruch derselben geradezu unerträglich stechend, und es ging mit der Jodwasserstoffsäure continuirlich ein Oel in allerdings kleinen Mengen über. Die Destillation wurde stundenlang fortgesetzt unter zeitweiliger Erneuerung der Jodwasserstoffsäure. Bei jeder Unterbrechung ward das Destillationsgefäss verschlossen, um die Einwirkung der Luft auf die Jodwasserstoffsäure zu verhindern. Manchmal fanden sich bei Wiederaufnahme des Versuchs Krystalle von Perjodid in dem Kolben, von denen stets durch Filtriren über Glaswolle getrennt wurde, so dass die zu destillirende Flüssigkeit stets ganz klar, keine Spur eines Oels oder Harzes enthielt, meist aber gelblich gefärbt war. Dass auch bei dem Perjodid keine Spur Harz vorhanden war, den Angaben von V. Meyer entgegen, davon habe ich mich durch Umkrystallisiren des ganzen bei der Operation erhaltenen Perjodids aus Alkohol überzeugt. Dabei blieb nichts zurück, und aus der Lösung wurden die schönen Krystalle des Perjodids gewonnen.

Nach Beendigung der Destillation mit H J ward der Rückstand stark mit Wasser verdünnt, wobei er ganz klar blieb, und nur eine Spur von flockigem Perjodid abschied. Die Flüssigkeit wurde dann mit reiner Kalilauge übersättigt, wobei sofort deutlich der Geruch nach Aminen auftrat, und der Destillation unterworfen.

Nachweis des Jodbenzyls.

Die bei der Destillation mit H J gewonnenen Destillate enthielten, wie schon oben bemerkt, kleine Mengen eines Oels. Dieses erstarrte bei 0° theilweise zu langen weissen seidenglänzenden Nadeln. Die Flüssigkeit war anfangs farblos, färbte sich aber beim Stehen deutlich roth. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mehrfach mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und

rührt dies einfach daher, dass das Chlor des Triäthylammoniumchlorids durch Ag_2O nicht ganz vollständig entfernt wird, sondern dass minimale Spuren davon zurück bleiben, wie ich dies in ganz derselben Weise auch bei andern Chloriden z. B. beim K Cl beobachtet habe.

3) Einen Körper, der durch Schütteln mit Thierkohle entzogen wurde. Die so behandelte Lösung giebt nach V. Meyer durch Destillation mit H J wenigstens zunächst kein Jodbenzyl. Sollte diese Angabe richtig sein, woran zu zweifeln ich vorläufig keine Ursache habe, so würde daraus nur folgen, dass der sich durch H J zersetzende Körper, d. h. dass das Triäthylbenzylammoniumjodür durch Thierkohle bis zu einem gewissen Grade aufgenommen wird. Eine Substanz deshalb als Verunreinigung zu bezeichnen scheint mir durchaus unberechtigt. Eine solche Auffassung erinnert mich lebhaft an die bekannte charakteristische Antwort eines Schullehrers auf die Frage eines Knaben nach dem Namen einer Pflanze: Geh, wirf's weg, es ist ein Unkraut!

dann der Aether im Wasserbade entfernt. Es hinterblieben etwa 1.5 Gr. eines dunkelrothen Oels von furchtbarem Geruch. Der leichten Zersetzlichkeit des Jodbenzyls wegen habe ich vorgezogen, dasselbe statt durch Reinigung und Analyse, durch Ueberführung in krystallinische, wohl bekannte Verbindungen zu charakterisiren und zwar wurden zwei Versuche gemacht. Bei dem ersten, zu dem etwa $\frac{1}{4}$ der ganzen Menge verbraucht wurde, ward durch Oxydation eine Ueberführung in Benzoësäure beabsichtigt. Da aber dieser Versuch kein ganz entscheidendes Resultat lieferte, (es wurde nämlich nur eine sehr kleine Menge von Benzoësäure gewonnen, die nach Destillation im Wasserdampfströme und Sublimation den Schmelzpunkt 115.5—117 zeigte, vielleicht eine Spur Jodbenzoësäure enthielt) so wurde der Rest durch Verwandlung in das schon oft erwähnte Triäthylbenzylammoniumperjodid als Benzyljodid scharf nachgewiesen. Zu diesem Zweck wurde ein Ueberschuss von Triäthylamin zugesetzt, wobei Erwärmung und Abscheidung von Krystallen eintrat. Dann wurde die Masse im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 60° erwärmt, in Wasser gelöst und die filtrirte von Triäthylamin befreite Flüssigkeit mit alkoholischem Jod versetzt, wo sich sofort ein Oel abschied, das aus Alkohol zweimal umkrystallisirt die charakteristischen Krystalle des Perjodids lieferte.¹⁾ Der Schmelzpunkt derselben ward zu 88° gefunden, genau wie bei andern mehrfach aus Alkohol krystallisirten Präparaten des Triäthylbenzylammoniumperjodids. (Früher war 87° angegeben worden.) Beim Erhitzen für sich gaben sie den beissenden Geruch des Jodbenzyls, so dass an ihrer Natur kein Zweifel bleiben kann.

Nachweis des Triäthylamins.

Als nach der Destillation mit H J der Rückstand mit Kali übersättigt und erhitzt wurde, ging noch bevor die wässerige Flüssigkeit zum Sieden kam, eine stark nach Aminem riechende Flüssigkeit über, die später als auch Wasser destillirte, sich zunächst als ein Oel abschied und erst nachdem mehr Wasser übergegangen war, sich wieder klar löste. (Vollständig identisch mit dem Verhalten von Triäthylamin.) Das Destillat wurde in einer tubulirten Vorlage aufgefangen, die mit einem Kugelapparat, welcher verdünnte Salzsäure enthielt, verbunden war. Während dasselbe anfangs stark alkalisch reagirte, hörte die Reaction bald auf, so dass nur wenig Flüssigkeit abdestillirt zu werden brauchte. Das ganze Destillat wurde mit Salz-

¹⁾ Ich will nicht versäumen zu bemerken, dass dieses Perjodid aus Aceton in grossen, scharf ausgebildeten Krystallen von hervorragender Schönheit, im Aussehen an Augit erinnernd, gewonnen wird. Ich werde die Resultate der Messung dieser Krystalle, ebenso wie eine Reihe anderer Beobachtungen, welche sich auf diese Körpergruppe beziehen, später in einer ausführlichen Mittheilung angeben.

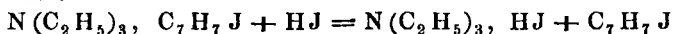
säure übersättigt, stark eingedampft und dann mit Platinchlorid versetzt. Es entstand keinerlei Trübung und es war also den Angaben von Meyer entgegen, kein Ammoniak oder höchstens unwägbarbare Spuren desselben zugegen. Beim Stehen schied die Flüssigkeit compacte wohlausgebildete Krystalle eines Platindoppelsalzes ab, die in Krystallform und Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit Triäthylammoniumplatinchlorid besaßen. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, mit Aetheralkohol gewaschen, getrocknet und der Analyse unterworfen:

0.3027 Gr. Subst. gaben beim Glühen 0.0964 Gr. Pt.

	Gefunden.	Ber. für $N(C_2H_5)_3HCl, PtCl_4$.
Pt	31.85	32.13

Durch diese Thatsachen ist das Auftreten von Triäthylamin ganz sicher gestellt. Was die Menge desselben betrifft, so steht sie zu der des gefundenen Benzyljodürs in annähernd richtigem Verhältniss. Es wurden nämlich 1.8 Gr. des Platindoppelsalzes erhalten.

Danach ist also die Zersetzungsgleichung, die ich früher aufgestellt habe:



in aller Strenge erwiesen und ein fernerer Streit darüber erscheint mir vollständig unmöglich.

412. Hermann W. Vogel: Chastaing's neue Theorie der chemischen Wirkung des Lichts.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In den Annales de Chimie et Physique, T. XI, p. 145, publicirt Mr. Chastaing eine Reihe interessanter Beobachtungen über die Rolle, welche das Licht bei chemischen Processen und speciell bei Oxydationen spielt¹⁾. So gern ich nun auch die darin enthaltenen Thatsachen anerkenne, soweit sie durch das Experiment erwiesen sind, so grosse Bedenken hege ich — und wie ich glaube, nicht allein — gegen die Deutung derselben.

Mr. Chastaing hält sich auf Grund seiner Beobachtungen für berechtigt anzunehmen, dass die chemische Wirkung der verschieden farbigen Strahlen auf unorganische Stoffe des Spectrums je nach ihrer Brechbarkeit verschieden sei, dass die violetten und blauen, und theilweise auch die grünen Strahlen reducirend, die rothen und gelben oxydirend wirken, „dass zwischen beiden Strahlengattungen ein neutraler Punkt liege, wo die chemische Wirkung des Lichts gleich 0

¹⁾ Die Abhandlung ist auszugsweise enthalten im „Naturforscher“, X. Jahrgang, p. 334.