

Saft. Die im Saft vorhandene Quantität ist jedenfalls grösser, denn es ist anzunehmen, dass während der zur Abscheidung des Glutamins dienenden Operationen ein Theil desselben zersetzt wird.

Auch eine Vegetation von Kürbiskeimlingen haben wir auf Glutamin untersucht. Die beim Auslaugen derselben mit kaltem Wasser erhaltene Flüssigkeit wurde ebenso behandelt wie der Rübensaft. Die bei Zerlegung des Quecksilberniederschlags erhaltene Lösung lieferte, nachdem sie bis zum dünnen Syrup eingedunstet war, nur eine sehr geringe krystallinische Ausscheidung. Als wir aber diese Flüssigkeit mit Salzsäure kochten und sodann nach demjenigen Verfahren behandelten, welches wir früher behufs Darstellung von Glutaminsäure auf den Extrakt aus Kürbiskeimlingen angewendet haben¹⁾, erhielten wir Glutaminsäure. Es scheint demnach, dass die bei Zerlegung des Quecksilberniederschlags gewonnene Flüssigkeit Beimengungen enthielt, welche das Glutamin am Auskrystallisiren verhinderten. In einem zweiten Versuch wurde daher die beim Auslaugen der Kürbiskeimlinge mit Wasser gewonnene Flüssigkeit einer fraktionirten Ausfällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd unterworfen. Der zuletzt erhaltene Theil des Niederschlags lieferte nun Krystalle, welche im Aussehen mit dem aus Rüben gewonnenen Glutamin übereinstimmten. Sie entwickelten, nachdem sie durch Waschen mit verdünntem Weingeist und Abpressen von der Mutterlauge befreit worden waren, beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak; ihre wässrige Lösung gab beim Erwärmen mit Kupferoxydhydrat eine lasurblaue Flüssigkeit, welche beim Eindunsten und Erkalten eine schwer lösliche Kupferverbindung lieferte. Dass diese Krystalle Glutamin waren, dürfte — auch ohne dass eine Analyse ausgeführt worden ist — wohl für sehr wahrscheinlich erklärt werden.

Zürich, Agrikultur-chemisches Laboratorium des Politechnikums.

63. N. Menschutkin: Ueber die gegenseitige Verdrängung der Basen in den Lösungen ihrer neutralen Salze.

(Eingegangen am 9. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vorliegende Arbeit enthält die Beschreibung der Methoden zur quantitativen volumetrischen Bestimmung des Anilins, ihm analoger Basen ohne alkalische Reaktion, einiger zusammengesetzten Ammoniake, eine alkalische Reaktion anzeigend, und endlich die Beschreibung einer volumetrischen Ammoniakbestimmungsmethode. Die

¹⁾ Diese Berichte X, 200.

Ermittelung dieser Methoden hat erlaubt die klassische Reaktion der gegenseitigen Verdrängung der Basen in den neutralen Salzen zu studiren. Zur Vereinfachung der physikalischen Versuchsbedingungen wurde ausschliesslich in homogenen Systemen, in Lösungen bei Zimmertemperatur gearbeitet. Der Identität der physikalischen Bedingungen ungeachtet kann bei mehreren Basen die Verdrängung je nach den chemischen Bedingungen eine totale oder eine partielle sein. In dieser Abhandlung werden nur die Methoden der totalen Verdrängung der Basen mitgetheilt; die Untersuchung der partiellen Verdrängungen der Basen, die Bestimmung der Theilungscoefficienten zweier Basen einer Säure gegenüber ist noch nicht abgeschlossen.

I.

In diesem Paragraphen gedenke ich die Verdrängung des Anilins durch andere Basen, aus dessen Salzen, zu besprechen. Auf der totalen Verdrängung des Anilins beruht die Methode seiner quantitativen Bestimmung in den Salzen; diese Methode gründet sich auf folgende Beobachtungen:

Anilin, in wässriger, sowie alkoholischer Lösung zeigt keine alkalische Reaktion, z. B. mit einer Rosolsäure- oder Phenolphthaleinlösung; Anilinsalze haben eine saure Reaktion in Lösungen. Bringt man zu einer wässrigen oder alkoholischen Lösung eines Anilinsalzes, bei Gegenwart einiger Tropfen Rosolsäure- oder Phenolphthaleinlösung, eine Alkalilösung, so sieht man keine alkalische Färbung hervortreten. Es wird folglich Anilin ausgeschieden und Alkalisalz gebildet. Bei weiterer Zugabe von Alkali wird endlich ein Zeitpunkt kommen, wo ein einziger hinzugesetzter Tropfen Alkalilösung die alkalische Reaktion hervorruft.

Diese Versuche wurden mit dem Chlorhydrat, dem Nitrat und dem Acetat des Anilins ausgeführt. Die Basen: Kali, Natron, Baryt, Ammoniak, Triäthylamin wurden in titrirten Lösungen (ungefähr $\frac{1}{10}$ normal) verwendet. Der Versuch wird wie bei einer alkalimetrischen Bestimmung einer Säure ausgeführt. Das Anilinsalz wird abgewogen, in Wasser gelöst, und, wie gewöhnlich, unter Zugabe einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung, titirt¹⁾.

Diese Versuche sind in folgender Tabelle gegeben, in welcher man für jedes Anilinsalz zwei Kolonnen vorfindet: in der ersten Kolonne sind die Ergebnisse der Analysen in concentrirter wässriger Lösung gegeben, die zweite Kolonne enthält die Resultate der Titrirungen in schwacher wässriger Lösung (etwa $\frac{1}{10}$ normal). Die Quantität der

¹⁾ Mit Ammoniak habe ich sehr wenige Versuche gemacht, da die Endreaktion nicht scharf hervortritt.

Säure im Anilinsalze ist = 100 gesetzt, um besser die Verdrängung des Anilins aus seinen verschiedenen Salzen vergleichen zu können. Hierzu muss bemerkt werden, dass eine solche Bezeichnungsweise die Fehler der Analyse stark vergrößert. So z. B. enthält Anilinchlorhydrat 28.18 pCt. Chlorwasserstoffsäure: nehmen wir an, dass bei der Analyse 28.38 pCt. Kohlenstoff gefunden wurde; diese Quantität wird zu 100.7, wenn die Säure = 100 gesetzt wird. Die Differenz von 0.2 pCt. wird bis 0.7 erhöht.

Basen	$C_6H_7N \cdot HCl$		$C_6H_7N \cdot NH_3O$		$C_6H_7N \cdot C_2H_4O_2$	
KHO	—	—	—	—	—	100.3
NaHO	99.9	—	100.3	—	99.8	99.9
Ba(HO) ₂ . . .	100.6	100.7	100.4	99.8	100.0	100.2
NH ₃	100.6	—	100.5	—	—	—
(C ₂ H ₅) ₃ N . . .	100.7	100.8	100.8	100.8	100.4	100.8

Die Tabelle zeigt, dass Anilin aus seinen Salzen vollkommen durch eine äquivalente Menge der angeführten Basen bei homogenen Systemen verdrängt wird. Zu demselben Resultate ist H. J. Thomsen gelangt bei der Untersuchung der Einwirkung des Natronhydrats auf Anilinsulfat im Calorimeter. Beide Methoden geben in diesem Fall dasselbe Resultat. Die Verdrängung geschieht im Einklange mit dem Principe des Maximums der Arbeit von Berthollet. Folgendes sind die Verbindungswärmen der untersuchten Basen mit der Chlorwasserstoffsäure in grossen Calorien ausgedrückt:

KHO	NaHO	$\frac{1}{2}$ Ba(HO) ₂	NH ₃	(CH ₃) ₃ N	C ₆ H ₅ · H ₂ N
13.7	13.7	13.8	12.3	8.7	7.4

Diese Versuche zeigen, dass der Theorie von Berthollet entgegen in homogenen Systemen keine Vertheilung der Basen stattfindet, sondern die Verdrängung einer Base durch eine äquivalente Menge einer anderen total ist, obgleich die physikalischen Bedingungen dieselben bleiben. Stärkere Basen verdrängen die schwächere.

Der Theorie von Berthollet nach, üben auf die Vertheilung der Basen und der Säure nicht nur die Affinität der Basen, sondern auch deren chemische Masse einen Einfluss aus. Obwohl die obigen Versuche genügend wären auch diese Frage zu entscheiden, habe ich noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, wobei ich die Menge Anilin, welche an der Reaktion Theil nimmt, auf 4 resp. 8 Moleküle vergrößerte. In $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen der Anilinsalze löst sich der

Ueberschuss von Anilin vollkommen auf und das System bleibt homogen. Die Versuche sind wie oben angegeben ausgeführt. Die Quantität der Säure des Anilinsalzes ist = 100 gesetzt.

Basen	HCl +		HNO ₃ +		C ₂ H ₄ O ₂ +	
	4 C ₆ H ₇ N	8 C ₆ H ₇ N	4 C ₆ H ₇ N	8 C ₆ H ₇ N	4 C ₆ H ₇ N	8 C ₆ H ₇ N
KHO . . .	100.4	100.6	100.6	100.7	100.6	100.4
NaHO . . .	100.8	100.7	100.1	100.6	100.6	100.7
Ba (HO) ₂ . .	100.8	100.7	100.3	100.3	100.0	100.4
(C ₂ H ₅) ₃ N . .	100.3	100.6	100.0	100.4	100.2	100.4

Die Verdrängung des Anilins durch eine äquivalente Menge einer Base ist eine totale. Die chemische Masse des Anilins übt keinen Einfluss aus, obgleich die Bedingungen für eine Vertheilung die vortheilhaftesten sind, nämlich Homogenität der Lösung und niedrige Temperatur.

Gegen diese Versuche könnte man vielleicht einwenden, dass sie in wässriger Lösung gemacht sind, in welcher möglicherweise das Anilinsalz schon zersetzt ist, und diese Zersetzung die totale Verdrängung des Anilins bedingt. Um zu prüfen, ob diese Einwendung zutrifft, habe ich die nämlichen Versuche in alkoholischer Lösung (95° Tr.) ausgeführt. Der Ueberschuss des angewandten Anilins ist in der Tabelle angegeben, wobei wieder die Quantität Säure = 100 gesetzt ist.

Basen	HCl +		HNO ₃ +		C ₂ H ₄ O ₂ +	
	8 C ₆ H ₇ N	8 C ₆ H ₇ N	10 C ₆ H ₇ N	4 C ₆ H ₇ N	8 C ₆ H ₇ N	
KHO	100.3	99.9	100.6	100.0	99.9	
NaHO	100.7	100.6	100.2	100.0	100.2	
Ba (HO) ₂ . . .	100.5	99.6	—	99.9	100.3	

In alkoholischer Lösung ist wiederum die Verdrängung des Anilins durch eine äquivalente Menge Basis total.

Da Anilin ein Repräsentant zahlreicher Basen ist, die in Lösungen keine alkalische Reaktion zeigen, so ersieht man, dass es bei den Verdrängungen dieser Basen aus ihren Salzen, eine sehr grosse Anzahl Facta geben muss, die mit den Gesetzen von Berthollet nicht in Einklang zu bringen ist.

II.

In dem ersten Abschnitt haben wir gesehen, dass Anilin aus seinen Salzen durch alle Basen, deren Verbindungswärme mit den Säuren grösser ist, als die des Anilins, in äquivalenter Menge verdrängt wird.

Wir wollen einen Schritt weiter gehen und die Verdrängungen der Base, welche dem Anilin am nächsten steht, des Triäthylamins, studieren. Von Anilin wird es in keinem Falle, auch nicht in kleinster Menge, verdrängt. Von den anderen Basen, deren Verbindungswärme mit den Säuren grösser ist, kann das Triäthylamin total oder partiell verdrängt werden. Auf der totalen Verdrängung gründet sich die Methode zur quantitativen Bestimmung des Triäthylamins in dessen Salzen. Folgende Beobachtungen führten mich zur Ermittlung einer solchen Methode.

Versetzt man Wasser mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und giebt etwas Triäthylamin hinzu, so bekommt es eine schöne purpurviolette Färbung. Eine wässrige Triäthylaminlösung zeigt somit eine starke alkalische Reaktion. Giebt man zu einer alkalisch gefärbten, wässrigen Triäthylaminlösung Alkohol hinzu, so sieht man zunächst die Färbung bleicher werden, und nach Zusatz von etwa 2 Vol. Alkohol (95° Tr.) vollkommen verschwinden. Andererseits, giebt man Phenolphthalein zu Alkohol, so wird derselbe gar nicht durch eine Triäthylaminlösung alkalisch gefärbt. Die Alkalinität des Triäthylamins ist verschwunden. Alkohol zersetzt die Verbindung des Phenolphthaleins mit dem Triäthylamin, sogar bei starkem Ueberschusse des letzteren. Die durch Alkohol entfärbten Lösungen des Triäthylamins werden bei Gegenwart von Phenolphthalein durch den ersten Tropfen einer Alkali- oder Barytlösung alkalisch gefärbt, obgleich die Färbung nicht so intensiv ist, wie mit den wässrigen Lösungen.

Es ist somit möglich, Spuren freier Alkalien neben Triäthylamin aufzufinden. Jetzt ging ich über zur Untersuchung der Einwirkung der Alkalien auf eine alkoholische Lösung der Triäthylaminsalze bei Gegenwart von Phenolphthalein. Die ersten Cubikcentimeter einer titrirten Alkalilösung bewirken keine Färbung, ein Zeichen, dass Triäthylamin hierbei verdrängt wird. Die alkalische Färbung wird erst nach geraumer Zeit erscheinen. Den Bedingungen nach kann die Verdrängung des Triäthylamins eine totale oder partielle sein. Die Untersuchung der partiellen Verdrängung ist noch nicht abgeschlossen, so dass ich jetzt nur die totale Verdrängung des Triäthylamins durch äquivalente Mengen Alkali beschreiben kann.

Zwei Salze des Triäthylamins dienten zur Untersuchung: das Chlorhydrat und das Acetat. Beide Salze waren aus reinem, constant bei 88° siedendem Triäthylamin dargestellt. Das Chlorhydrat war gut krystallisirt, konnte somit gut abgewogen werden; für das Acetat ging ich bei Abwägungen von reiner Essigsäure aus (Schmp. 16.7°) und neutralisirte dieselbe durch eine alkoholische Lösung von Triäthylamin.

Die totale Verdrängung des Triäthylamins aus diesen Salzen kann theils durch titrirte wässrige Kalilösung (etwa $\frac{1}{10}$ normal), theils

durch eine alkoholische Natronlösung geschehen. Die letztere wurde in der Weise dargestellt, dass etwa 4 g Natronhydrat in einem Liter 95 procentigen Alkohols gelöst wurden. Der Titer dieser Lösung wurde mittelst titrierter Chlorwasserstoffsäure ermittelt. Es bildet sich hierbei kein Niederschlag von Chlornatrium und das Ende der Reaktion kann scharf bei Gegenwart von Phenolptaleïn beobachtet werden.

Die quantitative Bestimmung der Triäthylaminsalze mit alkoholischer Natronlösung geschieht ohne Weiteres wie bei einer alkalimetrischen Analyse. Wendet man aber zur Triäthylaminbestimmung eine wässrige Kalilösung an, so muss man dem Triäthylaminsalze soviel Alkohol zugeben, dass zu Ende der Analyse 4 Vol. Alkohol auf 1 Vol. Kalilösung kommen. Die Systeme bleiben vollkommen homogen bei diesen Bestimmungen. Folgende Tabelle resümiert meine Versuche. Die Quantität Säure ist = 100 gesetzt.

Basen	$(C_2H_5)_3N \cdot HCl$	$(C_2H_5)_3N \cdot C_2H_4O_2$
KHO	100.4	100.1
NaHO	100.0	100.0

Diese Zahlen zeigen, dass die Verdrängung des Triäthylamins aus seinen Salzen durch eine äquivalente Menge Kali oder Natron in alkoholischer Lösung eine vollständige ist. Diese Methode der quantitativen Bestimmung des Triäthylamins in seinen Salzen ist eine sehr genaue.

Eine nähere Betrachtung obiger Resultate zeigt deutlich, dass die chemische Masse des Triäthylamins gar keinen Einfluss (bei diesen Bedingungen) auf dessen Verdrängung ausübt. Wäre dieses der Fall, so könnte die Verdrängung durch Alkalien keine totale sein, denn zu Ende der Bestimmung enthält die Flüssigkeit sehr viel freies Triäthylamin und demnach ist dessen Verdrängung eine totale. Bei diesen Bedingungen hat wiederum die Theorie von Berthollet keine Geltung, indessen ist es möglich, dass die chemische Masse des Triäthylamins einen Einfluss auf dessen Verdrängung ausübte. Durch die Gegenwart einer genügenden Quantität Wasser wird die Verdrängung des Triäthylamins durch die Alkalien partiell. Es kann somit in homogenen Systemen und bei gewöhnlicher Temperatur bei äusserst kleiner Veränderung der chemischen Bedingungen die Theorie von Berthollet anwendbar sein oder nicht. Ich werde diese Verdrängungen noch einmal besprechen, wenn ich die Untersuchung der partiellen Verdrängung des Triäthylamins durch Alkalien beendigt habe.

III.

Ammoniak zeigt eine noch grössere Verbindungswärme mit den Säuren als Triäthylamin, indessen kann es auch durch die Alkalien vollständig verdrängt werden. Die darauf beruhende quantitative Bestimmung des Ammoniaks in dessen Salzen ist auf die nämliche Reaktion gegründet, wie die des Triäthylamins.

Eine wässrige Lösung, durch Phenolphthalein und Ammoniak gefärbt, wird durch Zusatz von etwa 3 Vol. Alkohol von 95° Tr. vollkommen entfärbt; freies Ammoniak verhindert diese Zersetzung der Verbindung des Phenolphthaleins mit Ammoniak durch Alkohol nicht. In solcher entfärbten Lösung geben die Alkalien sogleich eine Färbung.

Ammoniaksalze in alkoholischer Lösung verhalten sich den Alkalien gegenüber ganz ebenso wie die Triäthylaminsalze. Bei Gegenwart von Phenolphthalein entsteht zunächst keine Färbung, Ammoniak wird also durch die Alkalien verdrängt. Wie man weiter unten sehen wird, eine totale Verdrängung; somit kann die quantitative Ammoniakbestimmung sowohl mit alkoholischer Natronlösung als mit wässriger Kalilauge ausgeführt werden, unter den nämlichen Bedingungen, wie für Triäthylamin angegeben. Wie in den vorher erörterten Fällen, so lässt sich auch hier der Ueberschuss angewandter Alkalien leicht durch Salzsäure zurückeritrieren; bei richtig ausgeführter Bestimmung muss der erste Tropfen Salzsäure vollkommen die Flüssigkeit entfärben. Die angewandten Ammoniaksalze, das Bromhydrat und das Nitrat waren aus Alkohol krystallisiert; das Acetat war durch Abwägen von reiner Essigsäure und alkoholischem Ammoniak dargestellt. In der Tabelle ist die Säure des Ammoniaksalzes = 100 gesetzt.

Basen	$\text{NH}_3 \cdot \text{HBr}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{HNO}_3$	$\text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
KHO	100.4	99.9	100.6
NaHO	99.9	100.0	100.1

Die Tabelle zeigt, dass die Verdrängung des Ammoniaks durch eine äquivalente Menge Alkali in homogenem System eine vollkommene ist. Die chemische Masse des Ammoniaks übt hierbei keinen Einfluss aus, denn gegen Ende der Analyse enthält ja die Flüssigkeit sehr viel freies Ammoniak und dennoch ist die Verdrängung eine totale. Auch auf indirektem Wege kann man das beweisen. Ich habe oben bemerkt, dass man bei diesen Bestimmungen mit Chlorwasserstoffsäure zurückeritrieren kann und dass die alkalische Färbung durch den ersten Tropfen Chlorwasserstoffsäure verschwindet. Es folgt hieraus, dass ungeachtet

einer grossen Menge freien Ammoniaks die Chlorwasserstoffsäure sich ausschliesslich mit Alkali verbindet. Dieser Versuch giebt ein schönes Beispiel der Nichtanwendbarkeit der Theorie von Berthollet: die kleinste Menge Säure verbindet sich mit der kleinsten Menge Alkali ungeachtet der grossen Masse des Ammoniaks, einer schwächeren Base. Indessen, wie bei Triäthylamin angegeben, macht eine unbedeutende Aenderung der chemischen Versuchsbedingungen, nämlich die Gegenwart einer genügenden Quantität Wasser, auch hier die Verdrängung partiell und kommt eine Vertheilung der Basen zwischen der Säure zu Stande.

Die Einwirkung des Natronhydrats auf das Chlorhydrat des Ammoniaks hat Hr. Berthelot vermittelst des Calorimeters studirt und ist durch die beobachtete Wärmetönung zum Schlusse gekommen, dass auch in diesem Falle eine totale Verdrängung des Ammoniaks statt hat. Auf diesen Versuch werde ich bei der Besprechung der Theilungscoefficienten des Ammoniaks und der Alkalien zurückkommen.

Der Vollständigkeit halber habe ich auch die Reaktion des Baryumalkoholats auf die Ammoniaksalze studirt. Wasserfreier Alkohol mit Baryt behandelt löst sehr viel dieser Substanz auf, wie das auch Hr. Berthelot beschrieben hat. Zur Herstellung einer titrirten Lösung Baryumalkoholats (etwa $\frac{1}{10}$ normal) musste ich die direkt erhaltene Lösung mit 3 Volumen wasserfreien Alkohol verdünnen. Baryumalkoholat giebt eine schöne Färbung mit Phenolphthalein, was die Titerstellung dieser Lösung mit titrirter Salzsäure gestattete, obgleich die Lösung gelblich ist und einen Geruch nach Aldehydharz zeigt.

Es wurde die Einwirkung des Baryumalkoholats auf das Bromhydrat, sowie das Acetat des Ammoniaks in alkoholischer Lösung studirt. Mit dem Bromhydrat ist die Verdrängung durch eine äquivalente Menge total (Versuch: 100.3 statt 100 HBr), es fand keine Ausscheidung von Brombaryum während des Versuchs statt. Mit Ammoniumacetat sind die Resultate viel complicirter. Eine Lösung dieses Salzes in absolutem Alkohol wird durch den ersten Tropfen Baryumalkoholat gefärbt — es ist keine Verdrängung von Ammoniak. Indessen bildet sich fast momentan der Niederschlag von Baryumacetat, wobei die Lösung sich entfärbt. Bei weiterer Zugabe Baryumalkoholats wiederholen sich die beschriebenen Erscheinungen und die Verdrängung des Ammoniaks wird total durch eine äquivalente Menge Baryumalkoholats (Versuch: 99.5 NH_3 statt 100). Bleibt die Ausfällung des Baryumacetats aus, so findet auch die Verdrängung nicht statt. Macht man nämlich die Lösung von Ammoniumnitrat nicht mit absolutem, sondern mit 95 grädigem Alkohol und giebt einige Tropfen Baryumalkoholatlösung hinzu, so bleibt die alkalische Färbung, ein Zeichen, dass die Verdrängung des Ammoniaks nicht erfolgt, wenigstens eine halbe Stunde, da sich während dieser Zeit kein salpetersaures Ba-

ryum abscheidet. Bei Gegenwart von Wasser ist der Verlauf der Reaktion wiederum ein anderer. Als zu 20 ccm einer absolut alkoholischen Lösung von Ammoniumnitrat 5 ccm Wasser zugegeben wurden, so war beim Titriren mit Baryumalkoholat die Verdrängung des Ammoniaks eine totale (Versuch: 99.9 NHO_3 statt 100); es bildete sich Baryumhydrat, welches das Ammoniak verdrängte. Als aber zu 20 ccm Ammoniumnitrat 10 ccm Wasser zugegeben wurden, erwies sich die Verdrängung partiell (Versuch: 96.8 NHO_3 statt 100).

Die Einwirkung des Baryumalkoholats auf Ammoniumnitrat giebt ein schönes Beispiel des Einflusses theils physikalischer; theils chemischer Bedingungen auf die totale Verdrängung des Ammoniaks. Es erwies sich als unmöglich, die Versuche mit Baryumalkoholat noch mehr zu vervielfältigen: beim Aufbewahren bräunt sich die Lösung, wird undurchsichtig, giebt einen Niederschlag und der Titer nimmt ab. Die oben beschriebenen Versuche waren an einem und demselben Tage ausgeführt.

IV.

Es war von Interesse zu erforschen, wie sich Methyl- und Aethylaminsalze zu den Alkalien verhalten, da ihre Verbindungswärmen mit Salzsäure (13.1 resp. 13.4 Kalium) sehr den Verbindungswärmen der Alkalien (13.7 Kalium) mit derselben Säure sich nähern. Die Verbindungen dieser Basen mit Phenolphtalein werden ebenfalls durch Alkohol zersetzt. Eine alkoholische (95 grädige) Natronlösung verdrängt diese Basen aus ihren Salzen, doch ist die Verdrängung keine vollständige: es werden 94.4 pCt. Methylamin und nur 90.4 pCt. Aethylamin verdrängt. Mit absolutem Alkohol habe ich den Versuch nicht ausgeführt. Tetramethylammoniumchlorid, $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Phenolphtalein wird schon von dem ersten Tropfen alkoholischer Natronlösung gefärbt; nach geraumer Zeit verwindet jedoch die Färbung.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Methoden der quantitativen Bestimmungen des Ammoniaks und der verschiedenen Basen können mannichfach verwerthet werden zum Studium derjenigen Reaktionen, welche diese Basen eingehen oder bei welchen sie als Reaktionsprodukte auftreten. Eine der beschriebenen Methoden habe ich schon zur Untersuchung der Bildung und Zersetzung des Acetanilids angewandt. Diese Methode wird sich gewiss bewähren nicht nur zur Untersuchung anderer Anilide, sondern auch der substituirten Amide mit aromatischen Radikalen überhaupt, die aus Säuren und den Basen entstehen. Ich möchte mir zunächst das Studium der Bildung und Zer-

setzung der Amide vorbehalten und habe schon bereits das des Acetamids angefangen.

Die Theorie der beschriebenen Verdrängungen möchte ich besprechen nach Abschluss der Untersuchung über die partielle Verdrängung derselben Basen.

St. Petersburg, Ende Januar 1883.

64. W. Spring: Bildung von Arseniden durch Druck.

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe mir vorgenommen, meinen Untersuchungen über die Einwirkung des Druckes auf gepulverte Substanzen¹⁾ und die Bildung von Legirungen durch Druck²⁾ ein systematisches Studium der Reaktionen, die bei starkem Druck stattfinden können, folgen zu lassen. Diese Mittheilung enthält die Resultate, die ich durch Zusammendrücken verschiedener Metalle mit pulverförmigem Arsen bekommen habe³⁾.

Zinkarsenid.

Man unterwirft einem Drucke von 6500 Atmosphären ein Gemisch von Zinkfeilspänen und pulverförmigem Arsen in solchen Verhältnissen zusammengemischt, wie es die Formel Zn_3As_2 verlangt. Der durch Druck erhaltene Block wurde noch einmal durch Feilen gepulvert, dann das Pulver dem Drucke wieder unterworfen. Es wurde eine homogene, metallisch glänzende Masse erhalten, deren Bruch durch den Hammer unter dem Mikroskope eine blättrig krystallinische Struktur zeigte. Die Masse löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Arsenwasserstoff und Zurücklassung eines kleinen schwarzen Rückstandes.

Zink und Arsen verbinden sich also mit einander einfach durch mechanische Energie. Dass die Wärmeentwicklung durch den Druck nicht gross genug ist, um eine direkte Rolle zu spielen, geht schon aus jedem Versuch hervor, denn selbst bei einem plötzlichen Druck beträgt die Temperaturerhöhung nicht einmal 10^0 .

Bleiarsenid.

Das Gemisch von Bleifeilspänen und Arsen wurde nach der Formel Pb_3As_2 hergestellt. Nach zwei Pressungen wurde ein homogener,

¹⁾ Bulletins de l'Académie de Belgique 2. Sér., t. XLV, No. 6.

²⁾ Diese Berichte XV, 595.

³⁾ Die Beschreibung der angewandten Mittel zur Erzeugung des nothwendigen Druckes befindet sich in meiner ersten Abhandlung über denselben Gegenstand. Bulletins de l'Académie de Belgique, loc. cit.