

und mit je einer Fläche auftreten. In der Zone der Symmetrieaxe wurden beobachtet, ausser 100, noch 001 und $\bar{1}01$, endlich zwei Hemipyramiden: $\bar{1}11$ und 122.

Auffallender Weise ergeben sich die Flächen der Prismenzone meist aus ihrer normalen Lage verschoben, unter Beibehaltung ihrer Lage in der Zone selbst. Die Messungen unter einander gut übereinstimmend, sofern es sich um gleichwerthige Winkel handelt, führen, auf dieselben Grundwerthe der Axen a und b bezogen, nicht genau zu Zahlen, welche das Rationalitätsgesetz erfordert.

Von Spaltbarkeit zeigen die Krystalle keine Anzeichen. Sie sind weniger stark lichtbrechend als diejenigen der übrigen oben beschriebenen Verbindungen. — Die Ebene der optischen Axen fällt mit der Symmetrieebene zusammen; durch 100 sieht man einen Büschel, dessen Farben eine stark geneigte Dispersion vermuthen lassen.«

Das Siliciumtetrabenzyl lässt sich unzersetzt destilliren, sein Siedepunkt liegt über 550° .

216. A. Polis: Ueber eine neue analytische Methode zur Bestimmung des Siliciums in organischen Verbindungen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

Unterzieht man die analytischen Belege der früher dargestellten organischen Siliciumverbindungen einer genaueren Betrachtung, so muss es auffallen, dass nur in ganz vereinzelt Fällen der Siliciumgehalt mit unter den analytischen Zahlen als Beweismaterial für die Existenz einer Verbindung figurirt. Die einzige Methode, das Silicium in organischen Verbindungen zu bestimmen, beschränkt sich auf solche Substanzen, welche wegen ihrer Nichtflüchtigkeit bei längerem Glühen im Platintiegel das Silicium in Gestalt von Kieselsäure hinterlassen. Bleibt hierbei eine schwarze, mit Kieselsäure durchsetzte dichte Kohle zurück, so wird diese mit Soda, welcher etwas Salpeter zugesetzt ist, im Platintiegel behufs vollständiger Oxydation des Kohlenstoffs geschmolzen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt und nach der für die Silicatanalyse üblichen Methode weiter behandelt. Diesen Weg hat z. B. Ladenburg zur Bestimmung des Siliciumgehaltes der

Silicioessigsäure, des Silicobenzoësäureanhydrids und der Tolylsiliciumsäure eingeschlagen.

Anders gestaltet sich die Sache bei solchen Verbindungen, welche sich unzersetzt verflüchtigen lassen; bei diesen ist die Anwendung dieser Methode ausgeschlossen. Da die von mir aufgefundenen siliciumhaltigen Körper fast alle unzersetzt flüchtig sind und die Bestimmung des Siliciumgehaltes wenigstens einiger reactionsfähigen Ausgangsproducte nicht ohne Bedeutung ist, so schien mir die Aufsuchung irgend einer analytischen Methode zur Ermittlung des Siliciumgehaltes von Wichtigkeit. Zahlreiche Versuche, welche zunächst in dieser Richtung angestellt wurden — die Substanz mit dem zehnfachen Gewicht einer Mischung von 10 Theilen calcinirter Soda und 1 Theil Salpeter gemengt, in einen, geschmolzene Soda enthaltenden rothglühenden Platintiegel ganz allmählig einzutragen — misslangen, weil stets die in langen Flocken entweichende Kohle Kieselsäure enthielt. Auch das Ineinanderstellen eines kleinen, obige Mischung aus Salpeter, Soda und Substanz enthaltenden Platintiegels in einen grösseren, welcher calcinirte Soda enthielt, lieferte selbst bei sehr vorsichtigem Erhitzen keine brauchbaren Resultate, weil auch bei dieser Art des Operirens Verluste an Kieselsäure unvermeidlich waren.

Auf Vorschlag meines nur leider zu früh verstorbenen Freundes La Coste wurde eine Methode, welche der von Kjeldahl¹⁾ zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern angegebenen nahe steht, von mir ausprobiert und, so weit es mein Untersuchungsmaterial gestattete, in Bezug auf ihre Brauchbarkeit controllirt. Diese Methode beruht darauf, dass man die zu untersuchende Substanz in heisser, wenn nöthig rauchender Schwefelsäure löst, und hierauf allmählig eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat bis zur vollständigen Zersetzung der Substanz hinzufügt, dann scheidet sich alles Silicium in Gestalt von Kieselsäureanhydrid aus. Zur Ausführung der Bestimmung verfährt man nach meinen Erfahrungen am besten in folgender Weise:

Man löst die zu untersuchende Substanz unter Erwärmen in ca. 20 ccm Schwefelsäure, der man je nach Bedürfniss eine entsprechende Menge von rauchender Schwefelsäure zufügt und lässt dann aus einer Bürette einige Cubikcentimeter concentrirter Chamäleonlösung vorsichtig hinzutropfen. Es scheidet sich zunächst ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd aus, welcher sich durch weiteres Erhitzen unter theilweiser Bildung von Manganoxydsulfat löst, welches letzteres sich durch seine intensiv rothe Färbung kundgibt. Setzt man die Erhitzung weiter fort, so verschwindet diese Farbe unter Bildung von schwefel-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 366.

saurem Manganoxydul. Alsdann fügt man eine neue Menge von Kaliumpermanganatlösung hinzu, erhitzt bis zur Entfärbung und setzt diese Operation so lange fort, bis die Substanz vollständig zersetzt ist. Es ist einleuchtend, dass die Zersetzung der Substanz wohl häufig in der Art verlaufen kann, dass zunächst leichtflüchtige Oxydationsproducte entstehen, welche beim Erwärmen mit den Wasserdämpfen entweichen; erstere geben dann mitunter durch ihren Geruch ein Kriterium ab, ob die Substanz ganz zersetzt ist oder nicht. Alle Kieselsäure scheidet sich bei dieser Art des Operirens als Kieselsäureanhydrid aus. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltrirt und geglüht. Die so resultirende Kieselsäure enthält stets wägbare Mengen bis zu 0.8 pCt. von Mangan, als Manganoxyduloxyd, zu deren Entfernung dieselbe mit Salzsäure schwach erwärmt wird; alsdann filtrirt man die Kieselsäure ab, wäscht aus und glüht nochmals im Platintiegel. Es ist auch mehrfach vorgekommen, das verdünnte sowohl wie concentrirte Chlorwasserstoffsäure nicht alles Manganoxyduloxyd zu lösen vermochte, dann ist man gezwungen, die Kieselsäure nochmals mit Soda und einigen Körnchen Salpeter nieder zu schmelzen, mit Salzsäure zu zersetzen und wie üblich zu bestimmen. Die geglühte Kieselsäure ist nunmehr ganz frei von Mangan, die mit Soda und etwas Salpeter erhaltene Schmelze bleibt vollkommen weiss. Die unten folgenden Zahlenwerthe ergeben die vollkommene Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode für die von mir untersuchten Körper. Wenn die zu analysirenden Substanzen einen relativ niedrigen Siedepunkt besitzen, bedarf die Ausführung dieser Bestimmungsmethode möglicherweise irgend einer Modification.

Substanz (Berechnet):

| Tetraphenylsilicium | Gefundene Kieselsäure | Procente Silicium |
|----------------------|-----------------------|-------------------|
| 0.5930 g | 0.1056 g | 8.31 |
| 0.4218 » | 0.0758 » | 8.38 |
| 0.3236 » | 0.0580 » | 8.36 |
| 0.3139 » | 0.0564 » | 8.34 |
| 0.2952 » | 0.0528 » | 8.35 |
| 0.3389 » | 0.0609 » | 8.38 |
| 0.3130 » | 0.0559 » | 8.33 |
| 0.3312 » | 0.0590 » | 8.31 |
| 0.3163 » | 0.0563 » | 8.31 |
| 0.3091 » | 0.0553 » | 8.35 |
| p-Tetratolylsilicium | | |
| 0.2444 g | 0.0374 g | 7.14 |
| 0.4104 » | 0.0631 » | 7.17 |
| 0.4522 » | 0.0688 » | 7.10 |

Substanz (Berechnet):

| Tetrazylsilicium | Gefundene Kieselsäure | Procente Silicium |
|------------------|-----------------------|-------------------|
| 0.2350 g | 0.0360 g | 7.15 |
| 0.4210 » | 0.0645 » | 7.15 |
| 0.3368 » | 0.0512 » | 7.13 |

Aachen, im April 1886.

217. A. Marquardt: Ueber einige Derivate des Tribenzylamins.

[Mittheilung aus dem organ. Labor. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

Ogleich das Tribenzylamin schon seit langer Zeit bekannt ist, so sind doch nur wenige Derivate desselben genauer untersucht. Nach der Darstellung und Untersuchung des Tribenzylarsins von Michaelis und Paetow¹⁾ schien mir namentlich ein näheres Studium der Additionsproducte des Tribenzylamins mit Jodalkylen und der entsprechenden Hydroxyde von Interesse zu sein. Von solchen Verbindungen ist bis jetzt nur das Tribenzyläthylammoniumjodid bekannt, welches durch Silberoxyd in Tribenzylamin und Jodäthyl (?) zerfallen soll²⁾.

Tribenzylmethylammoniumjodid, $(C_7H_7)_3N \cdot CH_3 \cdot J$.

Tribenzylamin und Jodmethyl vereinigen sich schon bei längerem Stehen langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller wenn beide zusammen im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt werden. Der krystallinisch erstarrte Röhreninhalt wird mit Aether abgewaschen und der Rückstand aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Das Tribenzylmethylammoniumjodid krystallisirt dann beim Erkalten sogleich in weissen Nadeln aus, die bei 184° schmelzen.

0.2127 g Substanz gaben 0.1157 g Jodsilber, entspr. 0.0625 g Jod.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| J | 29.60 | 29.39 pCt. |

Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter und in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus

¹⁾ Ann. Chem. 233, 60.

²⁾ Beilstein, Organische Chemie 2, 950.