

Bei aller Uebereinstimmung in chemischer Beziehung ist, wie bereits erwähnt, die physiologische Wirkung von Cholin-Muscarin und Pflz-Muscarin eine verschiedene. Wodurch diese Verschiedenheit bedingt wird, muss ich vorläufig dahingestellt lassen. Es wäre nicht undenkbar, dass dieselbe durch stereochemische Unterschiede dieser beiden isomeren Basen verursacht wird.

Ein dem Platindoppelsalze des Pflz-Muscarins und des Cholin-Muscarins in der Form, in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Zusammensetzung entsprechendes Platindoppelsalz wurde auch durch sehr lange Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Lösung von Betaïnhydrochlorid erhalten. Während der Einwirkung wurde die Flüssigkeit durch zeitweilige Sättigung mit Salzsäure stets nur schwach alkalisch gehalten.

Analyse: Ber. Procente: Pt 28.45.

Gef. » » 28.50.

Ob dieses Reductionsproduct wirklich in Beziehung zu einem der verschiedenen Muscarine steht, wird wohl die weitere Untersuchung desselben, mit der ich noch beschäftigt bin, lehren.

Marburg, Pharmac.-chem. Institut, März 1893.

153. J. W. Brühl: Die Spectrochemie des Stickstoffs.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

Zur Erörterung der spectrometrischen Verhältnisse des Stickstoffs und seiner Verbindungen liegt bereits ein werthvolles Material vor in den klassischen Untersuchungen von Biot und Arago und von Du-long über die Refraction der Gase, ferner in den Arbeiten von Jamin, Lorenz, Mascart u. A. über den gleichen Gegenstand. Die hieraus sich ergebenden allgemeinen spectrochemischen Resultate sind bei einer früheren Gelegenheit von mir dargelegt und auch schon speciell in Bezug auf den Stickstoff Einiges kurz angedeutet worden ¹⁾. Die in dieser letzteren Hinsicht sich darbietenden Gesichtspunkte mögen hier zunächst etwas näher beleuchtet werden.

Für die Molecularrefraction des Stickstoffgases ergiebt sich als Mittel aus den sämtlichen Bestimmungen für weisses und für Natriumlicht der Werth $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$ zu 4.42. Als Atomrefraction für N ist demnach 2.21 zu setzen.

¹⁾ Ueber die Beziehungen zwischen der Refraction der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 1 (1891).

Für das gasförmige Ammoniak leitet sich für dieselben Lichtarten der Mittelwerth $\mathfrak{M} = 5.65$ ab. Nehmen wir an, dass dem Wasserstoff in dieser Verbindung dieselbe Atomrefraction zukommt wie im freien Zustande und in anderweitigen Combinationen — welche Annahme nach meinen früheren Untersuchungen¹⁾ wenn nicht ganz streng, so doch jedenfalls sehr annähernd richtig ist — also für Natriumlicht $r_{Na} = 1.05$, so wird die Atomrefraction r_{Na} des Stickstoffs im Ammoniakgase gleich $5.65 - (3 \times 1.05) = 2.50$.

Um die Atomrefraction des Stickstoffs in den anorganischen Verbindungen mit Sauerstoff kennen zu lernen, ist es zunächst erforderlich, die Atomrefraction des Sauerstoffs im elementaren Zustande in Betracht zu ziehen. Als Mittel ergibt sich für O_2 die Molecularrefraction $\mathfrak{M} = 4.09$, also die Atomrefraction, für Natriumlicht, zu 2.05.

Für das Stickoxyd findet man aus den gut übereinstimmenden Messungen von Dulong und von Mascart $\mathfrak{M} = 4.47$. Ein nahe übereinstimmender Werth ergibt sich nun durch Summation der Atomrefractionen für die beiden Elemente, nämlich $2.21 + 2.05 = 4.26$. Im Stickoxyd behalten also die beiden Grundstoffe anscheinend nahezu dieselben Atomrefractionen, welche ihnen im freien Zustande zukommen. Ob dies wirklich so der Fall ist, lässt sich aus den zur Zeit vorliegenden Thatsachen noch nicht mit Bestimmtheit feststellen.

Einen interessanten Fall bietet das Stickoxydul dar. Die Molecularrefraction desselben ergibt sich im Mittel aus allen Beobachtungen zu $\mathfrak{M} = 7.58$. Für die Combination N_2O würde aber die Summirung der elementaren Werthe liefern: $2 \times 2.21 + 2.05 = 6.47$, also eine viel kleinere Zahl. Man ersieht schon hieraus, dass im Stickoxydul den beiden Elementen ganz andere Werthe zukommen als im freien Zustande und im Stickoxyd. Da nun die Constitution des Stickoxyduls mit aller Wahrscheinlichkeit dem Schema $N=N$ entspricht, so ist



auf Grund der bisherigen Erfahrungen anzunehmen, dass der sehr bedeutende Refractionszuwachs durch die eigenthümliche, sogenannte doppelte Bindung der Stickstoffatome hervorgebracht wird. Das Refractionsincrement dieser Diazobindung lässt sich vor der Hand noch nicht numerisch scharf begrenzen, es muss aber nach obigem mindestens $7.58 - 6.47 = 1.11$ betragen. Vermuthlich wird es noch beträchtlich grösser sein, da dem Sauerstoff im Stickoxydul nach allen Erfahrungen an den organischen Sauerstoffverbindungen eine bedeutend geringere Atomrefraction als im Stickoxyd zukommt.

Die numerischen Werthe für die Atomrefraction des Stickstoffs ergeben sich also nach dem Obigen vorläufig wie folgt:

¹⁾ a. a. O., ferner Ann. d. Chem. 203, 1 (1880), Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 307 (1887) und 7, 140.

	$r_{Na} N$
einfach gebunden (im Ammoniak)	2.50
doppelt gebunden (im Stickoxydul)	2.77 in minimo
dreifach (oder fünffach?) gebunden (im freien Stickstoff)	2.21

Während die Atomrefraction des Kohlenstoffs durch die sogen. Doppelbindung wächst und durch die sogen. dreifache noch weiter ansteigt, zeigt sich beim Stickstoff etwas gänzlich Verschiedenes: durch die Diazobindung findet ein Anwachsen ebenfalls statt, durch die Bindung mittels aller Affinitäten, wie sie in der Molekel des Stickstoffgases jedenfalls vorhanden ist, wird dagegen die Atomrefraction bedeutend abgeschwächt. *Einfache, zweifache und dreifache Bindung zwischen Kohlenstoffatomen ist also etwas im Wesen gänzlich Verschiedenes von der ein-, zwei- und dreifachen Bindung zwischen Stickstoffatomen* — ein Resultat, welches mit den chemischen Erfahrungen übereinstimmt.

Es bietet nun ein besonderes Interesse, zu untersuchen, wie sich die Atomrefraction des Stickstoffs in seinen verschiedenartigen Verbindungen mit Kohlenstoff gestaltet.

Aus meinen früheren Arbeiten ergibt sich, dass dem mit je einer Valenz an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff, also in den tertiären Aminen, die Atomrefraction 2.90 für Natriumlicht und 2.76 für rothes Wasserstofflicht (α) zukommt. Es ist das ein ausserordentlich grosser Werth, noch grösser als derjenige, welcher für die Diazobindung im Stickoxydul gefunden wurde. Dass auch die Atomdispersion des Stickstoffs in der Verbindung mit drei Kohlenstoffatomen eine sehr bedeutende ist, nämlich $r_\gamma - r_\alpha = 0.19$, habe ich ebenfalls schon früher nachgewiesen¹⁾. Dieser Werth erreicht beinahe das Dispersionsäquivalent der Aethylenbindung. Wie steht es nun bei der sogen. doppelten Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff? Zur Beantwortung dieser Frage lag bisher gar kein Beobachtungsmaterial vor. Ich bin mit einer diesbezüglichen eingehenden Untersuchung seit einiger Zeit beschäftigt und will hier vorläufig nur mittheilen, dass bisher die Oxime und ihre Aether ein bedeutendes Refractions- und Dispersionsincrement für die Gruppe C:N ergeben haben. Dass diese Erscheinung nicht auf die Oxime beschränkt ist, habe ich ebenfalls schon festgestellt. So wurden z. B. für das Phenyldimethylpyrazol



welchen interessanten Körper ich der Freundlichkeit des Hrn. L. Claisen verdanke, folgende Constanten ermittelt:

\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
53.23	53.67	2.69

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 140 (1891).

während die Rechnung für die empirische Formel sammt vier Aethylenbindungen, also für $C_{11}H_{12}N_2$ |⁴, ergibt:

52,12	52,75	2,16
-------	-------	------

Die auffälligen Differenzen zwischen der Beobachtung und der Rechnung zeigen also auch hier den Refractions- und den Dispersionszuwachs an, welchen das Vorhandensein der Gruppe C : N bewirkt. Die endgiltige Feststellung des durchschnittlichen numerischen Werthes des Refractions- und Dispersionsincrementes dieser Bindungsart behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

Dass auch die dreifache Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff die spectrometrischen Constanten anwachsen lässt, ergibt sich aus den übereinstimmenden Messungen von Dulong, Mascart und Chappuis und Rivière für das Cyangas ¹⁾. Aus denselben berechnet sich die Molecularrefraction für Natriumlicht im Mittel zu 12.32, während sich für N. C. C. N der Werth 10.80 ergeben würde. Es findet also ein Refractionszuwachs von 1.52 statt, welcher sehr bedeutende Betrag dem Vorhandensein der beiden dreifachen Verkettungen in dem Körper N : C. C : N zuzuschreiben ist.

Höchst merkwürdig nun, dass sich der Cyanwasserstoff ganz anders verhält. Aus Dulong's und Mascart's Bestimmungen für die gasförmige Verbindung leitet sich die Molecularrefraction $M_{Na} = 6.3$ ab, während sich mit Zugrundelegung der Atomrefraction 2.9 für den an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff die Molecularrefraction für Natriumlicht und für die empirische Formel HCN zu 6.45 ergibt. Beobachtung und Rechnung stimmen hier recht nahe überein, ganz anders als bei dem Cyangas, und hieraus folgt der Schluss: *dass Cyangas und Cyanwasserstoff nicht in gleicher Weise constituirt sein können.* Das, dem Cyanwasserstoff auch eine andere Structur als die ihm gewöhnlich zugeschriebene beigelegt werden könnte, ist schon mehrfach ausgesprochen worden, welches diese Constitution ist, wird die spectrometrische Untersuchung der Nitrile und anderweitiger Stickstoffverbindungen, mit welcher ich beschäftigt bin, bald ergeben. Der Zweck dieser vorläufigen Mittheilung ist, mir das ungestörte Weiterarbeiten auf diesem seit langer Zeit von mir angebauten Gebiete zu wahren.

Heidelberg, im März 1893.

¹⁾ Die offenbar ungenauen Bestimmungen Ketteler's sind hier unberücksichtigt geblieben.