

löslich und intensiv gelb sind. Die Analyse des seiner explosiven Eigenschaften wegen nur mit grosser Vorsicht zu verbrennenden Körpers ergab:

Analyse: Ber. für  $C_6(NO_2)_5NHNO$ .

Procente: N 28.24.

Gef. » » 27.61.

Mülhausen i. E., Januar 1897.

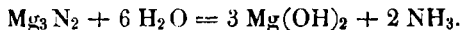
55. Emerich Szarvasy: Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.]

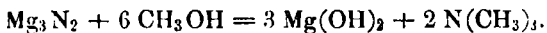
(Eingegangen am 8. Februar.)

Das Magnesiumnitrid wurde zuerst von Geuther und Briegleb<sup>2)</sup> dargestellt; diese Forscher untersuchten die Einwirkung von Aethylalkohol und Aethyljodid und fanden, dass selbst bei hoher Temperatur keine Reaction stattfindet. Neuerdings wiederholte Emmerling<sup>3)</sup> diese Versuche und stellte fest, dass beide Körper im geschlossenen Rohr bis gegen 200° ohne Einwirkung sind. Dasselbe gilt von Säurechloriden; die Anhydride organischer Säuren jedoch wirken in der Weise, dass das entsprechende Nitril entsteht; es gelang ihm so, Acetonitril und Benzonitril darzustellen.

Da der Methylalkohol, sowohl seiner Structur, wie auch seinem chemischen Verhalten nach, dem Wasser sehr nahe steht, welches sich dem Magnesiumnitrid gegenüber ungemein reactionsfähig erweist, so hielt ich es für wahrscheinlich, dass die Analogie beider Körper auch in ihrer Reaction dem Nitrid gegenüber erhalten bliebe. Thatsächlich wirken beide Körper sehr energisch auf einander ein; unter starker Erhitzung entwickelt sich ein Gas, dessen Geruch an Ammoniak und Alkylamin erinnert; nach Beendigung der Reaction bleibt eine leichte, grau-weiße, poröse Masse zurück. Die Reaction zwischen Wasser und Magnesiumnitrid findet nach folgender Gleichung statt:



Per analogiam erwartete ich, dass auch der Methylalkohol auf ähnliche Weise einwirken werde:



<sup>1)</sup> Vorgelegt der kgl. ungar. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 18. Januar 1897.

<sup>2)</sup> Jahresberichte 1867, 189.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1635.

Doch wie die weiter unten beschriebenen Versuche zeigen, ist der **thatsächliche Reactionsverlauf** ein nur **theilweise ähnlicher**.

Ich untersuchte die **Einwirkung** von reinem Nitrid auf absoluten Methylalkohol unter verschiedenen Bedingungen: bei 270° und hohem Druck, dann bei ca. 100°, weiterhin bei Zimmertemperatur und schliesslich unter Kühlung.

Versuch I. Es wurde das Gemisch von Nitrid und Methylalkohol in einer vorher evacuirten Pfungst'schen Röhre auf 270° C. erhitzt; beim Oeffnen des erkalteten Rohres entströmt demselben mit grosser Gewalt ein Gas, welches ich zum Theil in einem Quecksilbergasometer auffing und analysirte. Das Gas roch stark nach Ammoniak; ich entzog ihm daher durch Salzsäure die basischen Bestandtheile und unterwarf den Rest der eudiometrischen Analyse. Das Gas war reiner Wasserstoff. Nach Verdampfung der Salzsäure hinterblieb ein weisser krystallinischer Körper, welcher sich als Gemenge von Salmiak und salzsaurem Trimethylamin erwies, und zwar 65 pCt. Salmiak, 35 pCt. Triaminchlorhydrat.

In der Pfungst-Röhre blieben Methylalkohol und eine grau-weiße, poröse Substanz zurück, welche der Analyse nach Magnesium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Die quantitative Prüfung führte zu keiner einheitlichen Formel; es liegt daher ein Gemenge vor. Beim Erhitzen im Reagenzrohre beschlagen dessen Wandungen mit Theer und Gase entweichen, welche mit leuchtender Flamme brennen.

Versuch II wurde in derselben Weise ausgeführt mit dem Unterschiede, dass ich die Röhre nicht erwärmte, welche sich mithin nur in Folge der Reaction erhitzte. Auch hier war das entstandene Gas ein Gemenge von Wasserstoff, Ammoniak und Trimethylamin. Die Analysen des festen Rückstandes führten auch in diesem Falle zu keiner einheitlichen Formel. Diesen Körper erhitzte ich in einer Retorte, wobei sich in der Vorlage ziemlich viel Theer ansammelte und ein mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas entwich. Dieses Gas wurde in zwei gesonderten Antheilen aufgefangen und analysirt; der erste Theil gleich am Beginn des Erhitzens, der zweite nachdem sich schon ungefähr 7 L Gas entwickelt hatten.

	I. Theil.	II. Theil.
Methan . . . . .	43.69	11.52 pCt.
Kohlenoxyd . . . . .	35.44	25.29 »
Wasserstoff . . . . .	20.84	62.18 »

Hieraus ergibt sich keine Gesetzmässigkeit, es erscheint nur das erst entwickelte Gas kohlenstoffreicher.

Versuch III. Um die Reaction vor Augen zu haben und die starke Erhitzung zu verhüten, wurde dieser Versuch in einem Kolben ausgeführt, welcher mit einem dreimal durchbohrten Stopfen versehen

war; durch die eine Bohrung ging ein Rückflusskühler, dessen inneres Rohr in eine Salzsäure enthaltende Wulf'sche Flasche mündete, deren ich behufs Absorption der Basen drei verwandte; die letzte war mit einem Aspirator verbunden. Durch die zweite Bohrung ging ein bis zum Boden reichendes Gaszuleitungsrohr, um die entstandenen Producte mittels eines Wasserstoffstromes verdrängen zu können. In der dritten Bohrung endlich war ein Tropftrichter zur Einführung des Methylalkohols.

Ich liess den Methylalkohol langsam zum Nitrid hinzutropfen. Die Reaction findet unter derartiger Erwärmung statt, dass der Alkohol verdampft und aus dem Kühler zurückfliesst. Das sich entwickelnde Ammoniak und Triamin wird durch die Salzsäure gebunden; andere Gase entstehen hierbei — im Gegensatze zu den bei hoher Temperatur ausgeführten Versuchen — nicht.

Nachdem die Reaction vorüber, wurde der überschüssige Alkohol in die Salzsäure destillirt, um das in ihm absorbirte Ammoniak und Triamin ebenfalls in Chlorid überzuführen. Nach Vertreiben der Salzsäure bestimmte ich das Verhältniss dieser beiden Körper und fand Ammoniak 60 pCt., Trimethylamin 40 pCt.

Die im Kolben zurückgebliebene Substanz wurde analysirt und mehrere Reactionen mit ihr ausgeführt, welche weiter unten beschrieben sind.

Versuch IV. Der Apparat war derselbe wie bei dem vorhergehenden Versuche, doch wurde der Kolben sowohl als der Methylalkohol mit Eiskochsalz gekühlt. Unter solchen Verhältnissen ist keine Reaction bemerkbar; eine sichtbare Einwirkung war erst bei  $+ 6^{\circ} \text{C}$  zu constatiren. In einer Temperaturgrenze von  $6-10^{\circ} \text{C}$  verwandelt sich das Nitrid langsam, jedoch vollständig.

Bei den sub III und IV beschriebenen Versuchen blieb ein weisser, poröser, an Magnesiumoxyd erinnernder Körper zurück, welcher sehr hygroskopisch ist und sich schon an der Luft langsam in Magnesiumhydroxyd verwandelt. Bestimmungen im Kohlensäure- oder Wasserstoff-Strome ergaben 8—12 pCt. hygroskopisches Wasser; man muss daher bei der Verbrennung ungemein rasch operiren. Im Platintiegel geglüht entbindet diese Substanz ein mit nicht leuchtender Flamme brennbares Gas und Magnesiumoxyd bleibt zurück.

Analyse: <sup>1)</sup>	I.	II.	III.	IV.	V.
Magnesiumoxyd . . . .	55.56	54.42	54.31	54.20	55.34 pCt.
Kohlenstoff . . . . .	17.81	18.54	—	—	— „
Wasserstoff . . . . .	5.43	5.71	—	—	— „
Sauerstoff (aus d. Diff.)	21.20	21.33	—	—	— „

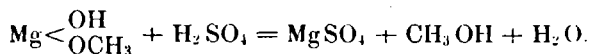
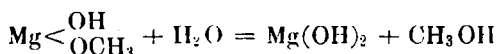
<sup>1)</sup> Das zu diesen Versuchen verwandte Magnesium war kohlenstoffhaltig; diese Verunreinigung wurde quantitativ bestimmt und von der bei der Elementaranalyse gefundenen Kohlenstoffmenge in Abzug gebracht.

Analyse I bezieht sich auf den beim III. Versuche, Analyse II auf den beim IV. Versuche zurückgebliebenen Körper; die Aschenbestimmungen sub III, IV, V wurden mit Substanzen späterer Darstellung au-geführt. Aus Analyse I ergibt sich für diese Verbindung die empirische Formel:  $MgCH_4O_2$ , für welche sich folgende theoretischen Werthe berechnen: Magnesiumoxyd 55.74 pCt., Kohlenstoff 16.62 pCt., Wasserstoff 5.54 pCt., Sauerstoff 22.10 pCt.

Um die Constitution dieser Verbindung aufzuklären, führte ich folgende Reactionen aus. Mit Wasser setzt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur um; unter starker Aufblähung entsteht Magnesiumhydroxyd und in der wässrigen Lösung war Methylalkohol mit Hilfe der Benzoëäther-*Reaction* zweifellos nachweisbar. Laugen gegenüber verhält sie sich ähnlich. In Säuren löst sie sich auf, indem das entsprechende Magnesiumsalz und Methylalkohol entstehen. Aus diesen Reactionen geht unzweideutig hervor, dass diese Verbindung die Oxymethylgruppe enthält; die wahrscheinlichste Constitutionsformel ist daher:  $Mg \begin{smallmatrix} OH \\ < \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$ , das ist also ein Magnesiumhydroxyd, worin ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist. Hieraus folgt die Benennung:

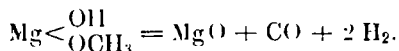
#### Magnesiumhydroxymethylat<sup>1)</sup>.

Diese Formel erklärt die Einwirkung des Wassers und der Säuren in zufriedenstellender Weise:



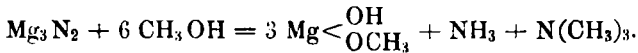
Gestützt wird diese Structur noch durch die Analyse desjenigen Gases, welches sich beim Erhitzen der Verbindung entwickelt.

Das Magnesiumhydroxymethylat wurde in einem eigens zu diesem Zwecke construirten Apparate erhitzt; eine ausführliche Beschreibung desselben unterlasse ich hier und erwähne blos, dass die Erhitzung im vollständigen Vacuum geschah, die Temperatur, bei welcher die Gasentwicklung von statten ging, konnte gemessen werden. Die experimentellen Daten zeigen, dass die Gasentbindung nicht blos von der Temperatur, sondern auch vom Drucke abhängig ist. Bei 350 bis 370° ist eine regelmässige Gasentwicklung zu constatiren. Das Gas hat die Zusammensetzung: Kohlenoxyd 32.78 pCt.; Wasserstoff 67.21 pCt., das heisst  $2 H_2 : CO$ ; die Verbindung zerfällt daher nach folgender Gleichung:

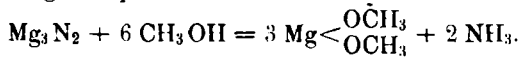


<sup>1)</sup> Meines Wissens sind derlei basische Methylate noch nicht dargesellt.

Die beschriebenen Versuche ermöglichen die Formulirung des zwischen Magnesiumnitrid und Methylalkohol stattfindenden Reactions-ganges in folgender Weise:



Doch verläuft die Reaction nicht stricte nach diesem Schema, denn das Verhältniss von Ammoniak und Triamin kommt nie obiger Anforderung gleich; es bildet sich nämlich immer mehr Ammoniak, als dem Verhältnisse  $\text{NH}_3 : \text{N}(\text{CH}_3)_3$  entspricht; andererseits sind in den festen Reactionsproducte mehr Kohlenstoff und Wasserstoff und weniger Magnesiumoxyd enthalten, als die Theorie verlangt. Wahrscheinlich spielt sich noch eine Nebenreaction ab, bei welcher ein kohlen- und wasserstoffreicheres Product zurückbleibt, während sich weniger oder gar kein Triamin bildet. Diese Nebenreaction ist vielleicht durch folgende Gleichung interpretirbar:



Ob diese Nebenreaction in den Vordergrund tritt oder nicht, hängt von den Temperaturverhältnissen ab.

Mit dem Studium der Einwirkung von Methyljodid auf Magnesiumnitrid, beziehungsweise von Methylalkohol auf metallisches Magnesium bin ich gegenwärtig beschäftigt.

## 56. A. Lipp: Analyse einer neu aufgefundenen Jodquelle.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Im Jahre 1891 wurde in der Nähe des Pfarrdorfes Seeg bei Füssen im bayer. Algäu eine Jodquelle aufgefunden, welche den Namen Marienquelle erhielt, und deren Wasser seitdem mit grossen Erfolgen zu Heilzwecken verwendet wird. Dieselbe befindet sich am Fusse des Nordabhanges eines von Osten nach Westen sich ausdehnenden Höhenzuges, der als Sulzberg bezeichnet wird. Bei der Fassung der Quelle stiess man unter einer etwa  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  m tiefen Humusschicht auf eine noch gut erhaltene Holzeinfassung, woraus hervorgeht, dass diese Quelle schon in früheren Zeiten, vielleicht schon vor Hunderten von Jahren, benutzt wurde. Der Grund des Quellenschachtes besteht aus mergeligem Molassesandstein. Nach Hinwegsprengung von mehreren Felsstücken entspringt jetzt das Wasser aus drei Spalten in einer Tiefe von  $3\frac{1}{2}$  m. Die Fassung wurde unten in Beton, weiter oben aus Holz mit grosser Sorgfalt hergestellt.

Das Wasser der Marienquelle ist völlig klar und farblos. Seine Temperatur, die sowohl in kalter wie in heisser Jahreszeit bestimmt