II. Über das Verhalten des Amylalkohols unter jenen Bedingungen, unter welchen der Äthylalkohol Knallsäure liefert.

Von Dr. H. v. Gilm.

Es war hei dem zu beschreibenden Versuch von der Frage ausgegangen, ob man durch denselben zu einer der gewöhnlichen Knallsäure homologen Verbindung gelangen könne.

Die angewandten Mengen Substanz waren: 2 Theile Quecksilber, 12 Theile Salpetersäure, 10 Theile reiner Amylalkohol.

Die Lösung des Quecksilbers wurde in einem grossen Ballon auf dem Wasserbade auf etwa 60° C. erwärmt und dann die ganze Menge des Amylalkohols zugegeben.

Nach einigen Secunden trat eine äusserst heftige Reaction ein, die unter denselben Erscheinungen verlief, wie sie zuletzt v. Liebig in seiner Untersuchung über die Fulminursäure beschrieben hat. Nachdem sie geendigt, war die Flüssigkeit etwa auf die Hälfte ihres Volums reducirt, und es schied sich beim Ausgiessen und Abkühlen eine reichliche Menge eines weissen, körnig krystallinischen Salzes aus.

Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen noch mehr davon und endlich fällte Wasser aus den letzten Laugen noch eine beträchtliche Menge eines weissen, flockigen Niederschlages.

Das Salz war ganz unlöslich im Wasser und Alkohol, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, völlig aber in concentrirter, aus der es Wasser wieder fällte.

Von einer kleinen Menge ätherartiger Verbindung wurde es durch Waschen mit Alkohol befreit.

Es hatte einen schwachen Stich ins Gelbe, verzischte beim jähen Erhitzen ohne Rückstand; in einer Glasröhre bildete sich dabei ein staubiger Quecksilberanflug. Diese Zersetzung trat bei etwa 140°C. ein. In Cyankalium-Auflösung war es unter Abscheidung von Queck-

silber leicht löslich. Die angegebenen Mengen lieferten etwa 60% des angewandten Quecksilbers an Verbindung.

Die bei 130° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

```
I. 1.0720 Gr. Substanz gaben 0.1829 Gr. Kohlensäure u. 0.0311 Gr. Wasser.
                        " 0·1713 " " " 0·0286 "
II. 1·0292 "
                       " 18. 4 CC. Stickstoff bei 26" 8" u. 100 C.
III. 0·8608 "
                       " 15· 6 " " " 26" 9"" " 9° "
IV. 0.9477 "
V. 0.5307 "
                        " 0·4047 Gr. Quecksilber.
VI. 0.5045 "
                       " 0.3861 "
                           In 100 Theilen:
                        II. III. IV.
          C \quad 4.65 \quad -4.53 \quad - \quad .
          H \quad 0.32 \quad - \quad 0.30 \quad - \quad . \quad - \quad .
          N . - . -2.41 - 1.87 -
```

Die Eigenschaften dieses Salzes stimmen sehr nahe mit denen des oxalsauren Quecksilberoxyduls überein; das charakteristische Verhalten der oxalsauren Quecksilberverbindungen, beim Reiben zu verpuffen, zeigte aber das Salz in einem kaum merklichen Grade und zudem differirt die gefundene Zusammensetzung zu sehr mit der jener Verbindungen, als dass man es damit für identisch erklären könnte.

- . - . - 76.25 - 76.53

Die gefundenen Zahlen (den Wasserstoff als nicht zur Verbindung gehörig betrachtet) nähern sich vielmehr einem Doppelsalz von oxalsaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Quecksilberoxyd =

$$= \begin{pmatrix} C_4 & 0_4 \\ (Hg_2)_2 \end{pmatrix} \cdot 0_4 + \begin{pmatrix} N & 0_4 \\ Hg \end{pmatrix} \cdot 0_2$$
Berechnet.
$$C_4 - 24 - 3 \cdot 7 - 4 \cdot 5$$

$$N - 14 - 2 \cdot 1 - 2 \cdot 1$$

$$0_{14} - 112 - 17 \cdot 3 - .$$

$$Hg_5 - 500 - 76 \cdot 9 - 76 \cdot 4$$

$$650 - 100 \cdot 0$$

Eine ähnliche Doppelverbindung kennt man von oxalsaurem und salpetersaurem Bleioxyd.

Zersetzt man das Salz mit Schwefelwasserstoff, so erhält man, wenn man die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des Schwefelquecksilbers und Verjagen des Gases mit Ammoniak sättigt, beim Abdampfen Krystalle von oxalsaurem Ammoniak und in der Mutterlauge ist leicht Salpetersäure nachweisbar.

Abgeänderte Verhältnisse der Materialien, des Concentrationsgrades der Säure, der Mässigung der Reaction durch allmähliches Zubringen des Amylalkohols u. dgl. lieferten nur wechselnde Mengen des Salzes, oder es wurden vornehmlich Ätherarten gebildet, niemals aber erhielt man eine Verbindung, die dem Knallquecksilber an die Seite gesetzt werden könnte.

III. Versuch, ein Substitutionsproduct des Jodstickstoffes zu erzeugen.

Von Dr. H. v. Gilm.

Bei der grossen Analogie, welche das Äthylammin mit dem Ammoniak in seinem Verhalten zeigt, hätte es sich vermuthen lassen, dass, wenn man bei der Darstellung des Jodstickstoffs = (NJ₃+H₃N) dem Ammoniak Äthylammin substituirt, man einen äthylhaltigen Jodstickstoff erzielen könnte. Allein der Versuch gibt dieses Resultat nicht.

Eine Auflösung von reinem Äthylammin in absolutem Alkohol bringt in weingeistiger Jodlösung keinen Niederschlag hervor. Erzeugt man Jodstickstoff durch Zusammenbringen von Jodlösung mit wässerigem oder weingeistigem Ammoniak und suspendirt ihn in einer Äthylamminlösung, so löst er sich darin mit Leichtigkeit auf. Eine solche Lösung trübt sich beim Verdünnen mit Wasser, bei Zusatz von viel Wasser aber erhält man eine ganz farblose klare Flüssigkeit, die beim Eindampfen sehr hygroskopische, von ausgeschiedenem Jod gelb gefärbte Krystalle liefert.