

475. Karl Heumann: Zur Kenntniss des Silberultramarins.

(Eingegangen am 2. November.)

In einer kurzen Mittheilung¹⁾, welche den ausgesprochenen Zweck hatte, mir das weitere Studium des Silberultramarins (darunter verstehe ich die dem Natriumultramarin correspondirende Silberverbindung) zu sichern, lieferte ich den Nachweis, dass das von Unger seiner Zeit erhaltene und für grünes Silberultramarin erklärte Produkt, ein Gemenge von unverändertem blauem Ultramarin mit etwas metallischem Silber und einem rein gelb gefärbten Körper war, und dass letzterer — dessen Isolirung mir gelang — das gesuchte Silberultramarin darstellt.

Hr. Philipp hat gleichfalls die Unger'sche Reaction ausgeführt, jene Verhältnisse aber, wie es scheint, nicht erkannt. Im Widerspruch mit Unger giebt er an mehreren Stellen²⁾ an, dass das schmutzig gelbgrüne Silberprodukt durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumnitrat nicht in ein grünes Kalium- resp. blaues Natriumultramarin umgesetzt werde. Dieselbe negative Erfahrung habe ich bei Anwendung des isolirten Silberultramarins gemacht.

Da Hr. Philipp Unger's Angabe dementirt, so ist von ihm selbst der Beweis geliefert worden, dass die von Unger beim Schmelzen seines Silberprodukts mit Alkalinitraten erhaltenen, grünen resp. blauen Körper nicht Kalium- resp. regenerirtes Natriumultramarin gewesen sind, sondern aus unverändertem Natriumultramarin bestanden haben, welches schon im grünen Silberprodukt enthalten war und bei dessen Zersetzung wieder zum Vorschein kam.

Hr. Philipp hat „beiläufig“ beobachtet, dass das von ihm aus blauem Ultramarin und Silbernitrat erhaltene Rohprodukt durch Schwefelnatrium geschwärzt wird, und dass nach der Wegschaffung des gebildeten Schwefelsilbers durch Jod und Cyankalium eine grüne Masse zurückblieb; untersucht hat er das Produkt nicht. Das gereinigte, gelbe Silberultramarin wird durch Natriummono- oder -hydrosulfid erst beim Kochen allmählig geschwärzt und zersetzt; es gelang mir nicht aus der Silberverbindung das Natriumultramarin auf diese Weise zu regeneriren. Vielleicht liegt auch hier der Fall vor, dass der von Hrn. Philipp beobachtete grüne Körper nicht ein Regenerationsprodukt ist, sondern im gelbgrünen Rohprodukt von Anfang an enthalten war.

Während also die genannten Chemiker die Beweise schuldig geblieben sind, dass die von ihnen beobachteten Farbenänderungen in der That von neugebildeten Alkaliultramarinen herrührten, scheint mir viel eher der Beweis geliefert zu sein, dass weder Hr. Unger

¹⁾ Diese Berichte X, 991.

²⁾ Ann. Chem. Bd. 184, S. 160. Diese Berichte X, 1230.

noch Hr. Philipp das aus dem Silberultramarin entstandene Alkaliultramarin in Händen gehabt hat; Unger, welcher sich am bestimtesten ausspricht, wäre durch eine einzige Analyse seiner Präparate vor übereilter Speculation bewahrt worden.

Die von Hrn. Philipp aus Ultramarinblau und Silberniträt erhaltene gelbgrüne Masse soll nach seiner Angabe ein Gemenge sein, welches mindestens zur Hälfte aus Silbersilicat besteht; das mag seine Richtigkeit haben, aber desshalb bitte ich, sein „Rohprodukt“ nicht mit dem von mir dargestellten gelben Silberultramarin zu verwechseln, welches zwar gerade nicht um Dutzende von Procenten hinsichtlich der Zusammensetzung differirt, aber den Säuren gegenüber ganz andere Reaction zeigt.

Das Silberultramarin entwickelt, wie ich früher schon ausdrücklich angab, mit Säuren keine Spur Schwefelwasserstoff, während Hr. Philipp mittheilt, sein Produkt werde „unter Schwefelwasserstoffentwicklung“ durch Salzsäure geschwärzt.

Also sind unsere Körper wesentlich verschieden in ihrer chemischen Natur¹⁾, denn dass Hr. Philipp die wichtigste Reaction einer Ultramarinverbindung nicht mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt haben sollte, ist doch nicht anzunehmen.

Hr. Philipp gibt an erkannt zu haben, dass sein Rohprodukt ein Gemenge sei, welches mindestens zur Hälfte aus Silbersilicat bestehe; ich bin dagegen der Ansicht, dass das von mir dargestellte gelbe Silberultramarin eine annähernd reine, chemische Verbindung ist, in welcher allerdings Silbersilicat anzunehmen sein wird, aber nicht als zufällige Beimengung, sondern als zur Constitution gehöriger Bestandtheil. Auffallende Gesetzmässigkeit der Atomverhältnisse hat mich zu dieser Ansicht geführt, welche an anderer Stelle eingehend begründet werden soll.

Zürich, October 1877.

476. A. Pinner u. Fr. Klein: Umwandlung der Nitrile in Imide. I. Mittheilung.

(Vorgetragen von Hrn. Pinner in der Sitzung vom 15. Octbr.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung des Butylchloralcyhydrats hat der Zweite von uns eine Reaction aufgefunden, welche bald als allgemein gültig sich herausstellte und deren Ausarbeitung wir gemeinschaftlich unternommen haben. Die Reaction beruht darauf, dass die Nitrile unter geeigneten Bedingungen sich mit Alkoh-

¹⁾ Sollte Hrn. Philipp's Produkt vielleicht gar noch soviel unverändertes Ultramarinblau enthalten haben, dass dessen Zersetzung die „Schwefelwasserstoffentwicklung“ verursachen konnte?