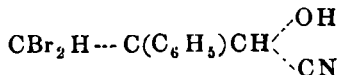


Milchsäure  $\text{CCl}_2\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH} \dots \text{CO}_2\text{H}$  herzustellen, um aus dieser womöglich das phenylirte Chloracetylen zu bereiten. Wir versuchten zu dem Zweck vorläufig das nach Hunnius so leicht darstellbare, gebromte Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHBr}_2$  zu  $\text{CNH}$  zu addiren, in der Absicht, etwa entstehendes



zu verseifen u. s. w.

Beim Behandeln des Dibromacetophenons mit starker alkoholischer Blausäure und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr erhielten wir jedoch statt des gewünschten Productes nur Kohlenoxyd, Bromäthyl, Bittermandelöl und Mandelsäure. Das Entstehen dieser Produkte wird aber — wie uns besondere Versuche zeigten — lediglich durch die Anwesenheit des Alkohols (Wassers) bedingt. Dieses bildet, wie es scheint, mit Acetophenonbromid znnächst den Aldehyd der Benzoylameisensäure, welcher dann weiter zerfällt. Folgende Gleichungen machen das Auftreten der gefundenen Produkte verständlich:

- 1)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHBr}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$   
 $\qquad\qquad\qquad + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}\text{H},$
- 2)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H},$
- 3)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{H} + \text{CO}.$

### 19. Karl Heumann: Einige Reactionen des Silberultramarins. (Eingegangen am 27. December 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> erwähnte ich, dass das durch Einwirkung von Silbernitratlösung auf sog. kieselarmes Ultramarinblau von mir erhaltene, gelbe Silberultramarin durch verdünnte Säuren unter Schwärzung und Abscheidung gallertartiger Kieselsäure zerlegt wird, ohne dass sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Bei Anwendung von Salzsäure befindet sich alles Silber im Niederschlag und zwar theils als Schwefelsilber, theils als Chlorsilber; war die Zersetzung durch Salpetersäure bewirkt, so enthält der Niederschlag ebenfalls Schwefelsilber, aber auch in der Lösung findet sich Silber in beträchtlicher Menge.

Es schien von besonderem Interesse den Verlauf dieser Reactionen quantitativ zu verfolgen, da voraussichtlich beim Silberultramarin der Gang der Zersetzungserscheinungen nicht so wie bei Natriumultramarin durch die Nebenreactionen zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure verschleiert wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 993.

Das Silberultramarin wurde bei  $140^{\circ}$  C. bis zu constant bleibendem Gewicht getrocknet; dabei erlitt die lufttrockne Substanz einen Gewichtsverlust von 1.33 pCt. Bei stärkerem Erhitzen entweicht auch etwas Schwefel, weshalb das noch vorhandene Wasser durch Auffangen in einer gewogenen Chlorcalciumröhre bestimmt werden musste. Die Substanz wurde zu diesem Zweck im Luftstrom bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und scheint hierbei eine Zersetzung zu erleiden, da ihre Farbe aus Gelb zunächst in Hellgrün, dann in Fleischroth und schliesslich in Braun übergeht. Das bei den unten angegebenen Versuchen benutzte Silberultramarin war stets bei  $140^{\circ}$  bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die dann noch in der Substanz enthaltene Wassermenge von 0.61 pCt. (Mittel aus 3 Versuchen), sowie der geringe Thonrückstand (0.81 pCt.) wurden bei der Berechnung in Abzug gebracht. — Aus den früher mitgetheilten Analysen, wozu noch einige neuere Bestimmungen kommen, berechnet sich die Zusammensetzung des von Wasser und Thonrückstand freien Silberultramari-ns im Mittel zu 48.66 pCt. Silber, 9.23 pCt. Aluminium, 4.81 pCt. Schwefel (im Ganzen) und 10.04 pCt. Silicium.

Nachdem zunächst festgestellt war, dass gefälltes Schwefelsilber mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, kein durch Ammoniak ausziehbares Chlorsilber bildet, wurde das Silberultramarin in gleicher Weise behandelt. Nach vollständiger Zersetzung wurde stark verdünnt, der schwarze Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und dann aus ihm durch mehrmalige Behandlung mit Ammoniak das Chlorsilber völlig ausgezogen und bestimmt. Jene Operationen mussten bei Abschluss des hellen Tageslichts geschehen. Eine abermalige Behandlung des schwarzen Rückstandes mit Salzsäure und Ammoniak konnten das Resultat nur um Zehntel eines Procents erhöhen. Durch Ammoniak ausziehbar wurden gefunden 32.09 und 32.62 pCt. Silber auf das angewandte Silberultramarin bezogen.

Bei der Zersetzung des letzteren durch kalte, verdünnte Salpetersäure gingen in Lösung 32.74 und 33.04 pCt. Silber. An Schwefel gebunden blieben hiernach zurück 16.57, 16.04 resp. 15.92, 15.62 pCt. Ag; im Mittel 16.04. Hiernach scheidet sich genau ein Drittel des gesammten Silbergehalts bei der Zersetzung des Silberultramari-ns durch Säuren als Schwefelsilber aus (berechnet 16.22), während zwei Drittel des Silbers (berechnet 32.44, gefunden im Mittel 32.62) als Chlorsilber im Niederschlag resp. als Silbernitrat in der Lösung zu finden sind.

Um Gewissheit zu erlangen, ob diese auffallende Gesetzmässigkeit kein Spiel des Zufalls ist (das verwendete Silberultramarin stammte von 2 verschiedenen Darstellungen aus demselben Marienberger Blau), wurde die ganze Arbeit noch einmal durchgeführt, aber mit einem Reinblau, welches mir von Seiten der Zeltner'schen Fabrik

in Nürnberg gütigst überlassen worden war. Das daraus dargestellte Silberultramarin wurde analysirt; sein Silbergehalt betrug 47.96; 48.02 pCt. Bei der Zersetzung durch kalte, verdünnte Salpetersäure gingen 30.96 und 31.28 pCt. Ag in Lösung, während im Rückstand durch directe Bestimmung 16.36 pCt. Ag als an Schwefel gebunden gefunden wurden; also wiederum  $\frac{2}{3}$  resp.  $\frac{1}{3}$  des gesammten Silbergehalts.

Ein Zufall ist somit im höchsten Grade unwahrscheinlich; absichtliches Erzielen eines atomistischen Verhältnisses zwischen Schwefel und Natrium im Ultramarinblau kann auch nicht vorliegen, da bei der Fabrikation beide Stoffe im Uebermaass zugesetzt und später wieder abgeröstet resp. ausgewaschen werden.

Aus den beschriebenen Reactionen geht also hervor, dass bei der Zersetzung des gelben Silberultramarins je 2 Atome des Silbers in anderer Weise gebunden auftreten, als das dritte Atom. Ob das als  $\text{Ag}_2\text{S}$  sich abscheidende Silber schon im Ultramarinmolekül an Schwefel gebunden war, und die beiden anderen Silberatome mit Sauerstoff in Verbindung standen, oder ob erst bei der Zersetzung der vielleicht an Aluminium gebundene Schwefel sich mit einem Theil des Silbers vereinigt, bleibt unentschieden.

Der bei der Zersetzung hinterlassene Rückstand enthält weit mehr Schwefel als in dem vorhandenen Schwefelsilber gebunden sein kann; ein Theil des Schwefels ist daher als solcher mit niedergeschlagen worden. Auffallend erscheint es, dass im Silberultramarin auf ein Atom des gesammten Schwefels genau drei Atome Silber enthalten sind, eine Formelaufstellung halte ich indess noch für verfrüht. —

Durch Erhitzen von Silberultramarin mit Haloidalkalien bis zum Schmelzen der letzteren entstehen meiner früheren Mittheilung<sup>1)</sup> zufolge Ultramarine der betreffenden Alkalimetalle unter Austritt sämmtlichen Silbers. Das mittelst Jodkalium erhaltene, blaue Kaliumultramarin wurde von mir analysirt; es ist äquivalent dem Silberultramarin zusammengesetzt. Ich werde bei einer anderen Gelegenheit darauf zurückkommen.

Bezüglich der Einwirkung kochender Chlornatriumlösung auf Silberultramarin hob ich hervor, dass alsbald Chlorsilber gebildet wird, die Reaction aber langsam vorzuschreiten scheint. Den Verlauf derselben habe ich quantitativ verfolgt und Silberultramarin mit concentrirter Kochsalzlösung in bedeutendem Ueberschuss am Rückflusskühler (bei Ausschluss des hellen Tageslichts) längere Zeit hindurch kochen lassen. Die Masse wurde bald gelbgrün, später dunkelgrün. Nach beendigtem Kochen wurde das gebildete Chlorsilber durch Ammoniak völlig extrahirt und bestimmt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1346.

Bei dem ersten Versuch wurde das 14fache der theoretisch nöthigen Kochsalzmenge angewandt und 24 Stunden lang gekocht; als Chlorsilber ausziehbar waren alsdann 32.47 pCt. Ag (auf das angewandte Silberultramarin bezogen). Bei einem zweiten Versuche wurde statt der theoretischen sogar die 17fache Menge an NaCl angewandt und 36 Stunden gekocht; in ammoniakalische Lösung gingen 33.78 pCt. Ag. Zum dritten Versuche mit dem 12fachen der nöthigen Kochsalzmenge wurde 48 Stunden lang gekocht, aber nur 33.77 pCt. Silber waren in Chlorsilber umgewandelt worden. Während also 32.4 pCt. Ag mit Leichtigkeit aus der Ultramarinverbindung austreten, lässt sich durch weiteres, tagelanges 'Kochen nur noch eine geringe Menge Silber, offenbar einer tiefer greifenden Zersetzung zufolge, in Chlorsilber verwandeln.

Es steht hiernach fest, dass  $\frac{2}{3}$  des im Silberultramarin enthaltenen Silbers leichter durch Natrium zu ersetzen sind, als das letzte Drittel<sup>1)</sup>.

In Beziehung auf die bei der Zersetzung des Silber-Ultramarins durch Säuren erhaltenen Resultate lässt sich nun der Schluss ziehen, dass dasjenige Silberatom, welches sich bei der Zersetzung des Silberultramarins durch Säuren an Schwefel gebunden abscheidet, bei der Einwirkung der Chlornatriumlösung nicht herausgenommen wird, sondern an seinem Platz im Molekül bleibt, während die beiden anderen Silberatome durch Natrium ersetzt werden.

Das neu entstandene Produkt erwies sich unter dem Mikroskop bei 690facher Vergrößerung, als ein homogenes Pulver aus meergrünen, durchsichtigen Körnern von unregelmässiger Gestalt. Es scheint demnach kein Gemenge, sondern im Wesentlichen ein einheitlicher Körper zu sein. Weitere Untersuchung wird lehren, ob wir es hier in der That mit einem Ultramarin zu thun haben, in welchem  $\frac{2}{3}$  des einwerthigen Metalls durch Natrium und  $\frac{1}{3}$  durch Silber gebildet sind.

Die Anwendung von KJ statt des NaCl zur Umwandlung des Silberultramarins erwies sich ungünstig, da durch Nebenprocesse viel metallisches Silber ausgeschieden wurde, und die Flüssigkeit eine stark alkalische Reaction annahm.

Der aus obigen Zersetzungserscheinungen sich ergebende Einblick in die Natur des Silberultramarins lässt sich auf das Natriumultra-

<sup>1)</sup> Die HH. de Forcrand und Balling (Bull. soc. chim. V. 30, p. 112), welche nach meinen Angaben bereitetes Silberultramarin mit Chloralkalien behandelten, ohne zu wissen, dass ich diese Reaction bereits ein Jahr früher angekündigt hatte, geben unter Anderem an, dass Chlornatriumlösung drei Viertel des Silbers ausziehe, und dass wohl eine Gegenreaction den Process hindere. Ihre Silberbestimmungen passen indess — wenn kein Druckfehler vorliegt — weit eher auf meine Resultate.

marin, aus welchem jenes durch äquivalente Ersetzung des Na durch Ag entstanden ist, übertragen: 2 Atome Natrium sind in anderer Weise gebunden, als das dritte<sup>1)</sup>; doch kann ein solcher Rückschluss erst dann vollkommene Beweiskraft erlangen, wenn festgestellt ist, dass bei dem Uebergang des Natriumultramarins in die Silberverbindung keine Umlagerung innerhalb des Moleküls stattgefunden hat.

Aus der Constanz des Silbergehalts und der Atomverhältnisse der Zersetzungsprodukte folgt die Ueberzeugung, dass das gesammte Silber zur eigentlichen Ultramarinverbindung gehört, und nicht etwa Silbersilicate in wechselnder Menge beigemischt sind. Hierdurch bestätigt sich die schon früher R. Hoffmann ausgesprochene Ansicht, das reinste, bis jetzt darstellbare Ultramarin der sog. kieselarmen Reihe könne keine der „idealen“ Ultramarinverbindung beigemengten, fremden Stoffe in erheblicher Quantität enthalten. Während man nach den Angaben einiger neuerer Autoren, dass grosse Mengen von Silicaten der reinen Ultramarinverbindung beigemischt seien, hoffen durfte, durch Verbesserung der Fabrikation zu einem weit farbekräftigeren Ultramarin zu gelangen, scheint aus obigen Untersuchungen hervorzugehen, dass die Fabrikation hinsichtlich der Farbtintensität des sog. kieselarmen Ultramarins bereits nahe an ihrem Höhepunkt angelangt ist. —

Die Reactionsprodukte des Silberultramarins beabsichtige ich noch weiterhin zu untersuchen.

Zürich, chem.-techn. Laborat. des Polytechn.

## 20. A. Horstmann: Ueber die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd. II. <sup>2)</sup>

(Eingegangen am 10. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine früher ausgesprochene Absicht, die Untersuchung über die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Kohlenoxyd und Wasserstoff durch eingehende Beobachtungen über die Wirkung eines Kohlensäurezusatzes zu den verbrennenden Gasgemischen fortzusetzen, habe ich ausgeführt. Ich erlaube mir im Folgenden der Gesellschaft von den erlangten Resultaten auszüglich Mittheilung zu machen, wegen der Details der Untersuchung auf die ausführliche Abhandlung verweisend.

1) Wenn Kohlensäure in wechselnder Menge zu Gemischen von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit unzureichendem Sauerstoff hinzu-

<sup>1)</sup> Die von den HH. R. Hoffmann, A. Lehmann und Rud. Rickmann vor Kurzem aufgestellten, unter sich wesentlich differirenden Ultramarinformeln stimmen nicht mit obigen Resultaten überein, insofern die Zahl der Natriumatome in jenen Formeln nicht durch 3 theilbar ist; man müsste denn die ganzen Formeln verdreifachen.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte X, 1626. Ausführl. Ann. Ch. Ph. 190, 228.