

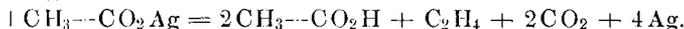
## 58. Fr. Iwig und O. Hecht: Ueber die Producte der trockenen Destillation einiger fettsauren Silbersalze.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Während die Producte, welche bei der trockenen Destillation fettsaurer Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle entstehen, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen sind, finden sich in der Literatur nur sehr spärliche Angaben über die Zersetzungsproducte der fettsauren Salze schwerer Metalle. Bei den organischen Salzen der minder positiven Metalle muss aber der Verlauf der Zersetzung nothwendiger Weise ein anderer sein, als bei denjenigen der stark positiven Metalle, weil jene weder als Carbonate, noch als Oxyde, sondern in metallischem Zustande zurückbleiben. Um die vorhandene Lücke in unseren Kenntnissen auszufüllen, haben wir zunächst zwei fettsaure Silbersalze der trockenen Destillation unterworfen, nämlich essigsäures und normalbuttersäures Silber, und die dabei auftretenden Producte untersucht.

### 1. Essigsäures Silber<sup>1)</sup>.

Die einzige uns bekannte frühere Untersuchung über die trockene Destillation des Silberacetats rührt schon aus dem Jahre 1809 her. In einer Abhandlung von Chenevix, Gilbert's Ann. 32, 179 findet sich die Angabe, dass bei der Zersetzung des essigsäuren Silbers in der Hitze reine, acetonfreie Essigsäure überdestillire, ausserdem Kohlen- säure und ein Kohlenwasserstoff entweiche und eine Mischung von 95 pCt. Silber mit 5 pCt. Kohle zurückbleibe. Da über die Natur des erhaltenen Kohlenwasserstoffs nähere Angaben fehlen, so konnte man vermuthen, dass die Reaction möglicher Weise nach folgender Gleichung verlaufe:



Bei einem Vorversuch wurde zum Zweck der Temperaturbestimmung die Destillation aus einer im Paraffinbade stehenden Retorte ausgeführt. Die ersten Tröpfchen des Destillats zeigten sich bei 210° (Therm. im Bade); bei 240° war die Zersetzung in vollem Gange; da aber zur Vollendung derselben eine weitere Temperatursteigerung nöthig war, so wurden die späteren Destillationen im Sandbad vorgenommen.

Das in einer abgekühlten Retorte aufgefangene Destillat bestand aus reiner Essigsäure, welche in der Kälte erstarrte und bei 10° schmolz. Von der Abwesenheit anderer Säuren überzeugten wir uns durch fractionirte Sättigung mit kohlen- säurem Silber und Analyse der

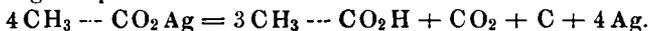
<sup>1)</sup> Inauguraldissertation von Fr. Iwig, Würzburg 1884.

so erhaltenen Silbersalze. Die einzelnen Fractionen hatten folgenden Silbergehalt: 1) 64.3 pCt., 2) 64.3 pCt., 4) 64.4 pCt., 5) 64.4 pCt. (berechnet für Silberacetat 64.6 pCt.). Zur Prüfung auf anderweitige Beimengungen wurde ein Theil der erhaltenen Essigsäure im Wasserbad erwärmt; es destillirte nichts über. Als nach dem Neutralisiren mit Sodalösung ein Theil der Flüssigkeit über freiem Feuer abdestillirt wurde, erwies sich das Destillat als reines Wasser; durch Potasche konnte daraus keine organische Substanz abgeschieden werden.

Der Rückstand in der Retorte bestand aus einem Gemenge von Silber und Kohle; beim Schütteln mit Aether gab er an diesen nichts ab. Der Kohlenstoffgehalt des Rückstandes wurde im Mittel aus mehreren, bei verschiedenen Zersetzungen gemachten Bestimmungen zu 3.2 pCt. gefunden; nach der unten folgenden Zersetzungsgleichung berechnen sich 2.7 pCt.

Was nun die bei der trockenen Destillation entweichenden Gase anbelangt, so konnte durch vorgelegtes Barytwasser leicht Kohlensäure darin nachgewiesen werden. Dagegen gelang es uns weder durch Brom, noch durch rauchende Schwefelsäure das vermuthete Aethylen zur Absorption zu bringen. Ebenso wenig waren wir im Stande, das von Kohlensäure vorher befreite Gas zu entzünden. Um die hierdurch wahrscheinlich gewordene Ansicht, dass bei der Zersetzung des Silberacetats in der Hitze überhaupt kein brennbares Gas entstehe, völlig sicher zu stellen, leiteten wir die bei der trockenen Destillation von 13 g essigsäurem Silber entwickelten Gase nach der Absorption der Kohlensäure durch Natronkalk in eine mit glühendem Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre. Nach beendigter Zersetzung wurde noch trockene, kohlenstofffreie Luft durch den Apparat geleitet. Die mit der Verbrennungsröhre verbundenen Absorptionsapparate zeigten nur eine geringfügige Zunahme, entsprechend 0.0074 g Kohlenstoff und 0.0012 g Wasserstoff. Das Atomverhältniss zwischen beiden stimmt zwar mit der Formel des Aethylens, aber natürlich ebenso gut mit derjenigen der Essigsäure überein, und da der auf diese Weise gefundene Kohlenstoff nur 0.4 pCt. des Gesamtkohlenstoffs ausmacht, so darf man wohl annehmen, dass die kleinen Mengen von Kohlensäure und Wasser durch Verbrennung von Essigsäuredämpfen entstanden sind, welche der Absorption in den Natronkalkröhren entgangen waren.

Da Silber, Kohlenstoff, Essigsäure und Kohlensäure sonach die einzigen nachweisbaren Zersetzungsproducte des Silberacetates sind, so muss die Zersetzung wenigstens der Hauptsache nach folgender Gleichung entsprechend verlaufen:



Die ausgeführten quantitativen Versuche führten in der That zu Resultaten, welche mit der Gleichung befriedigend übereinstimmen.

Bei diesen Versuchen war die Retorte zunächst mit einer gekühlten Vorlage verbunden; dann folgten 2 U-Röhren mit benetztem Bimsstein zur Absorption der Essigsäuredämpfe, hierauf ein Trockenrohr und endlich die Natronkalkröhren zur Bestimmung der Kohlensäure. Nachdem die Zersetzung beendigt war, wurden die mit feuchtem Bimsstein gefüllten Röhren schwach erwärmt, um die von Wasser absorbirte Kohlensäure auszutreiben, und zugleich kohlenstofffreie Luft durch den Apparat geleitet. Die Essigsäure wurde durch Titriren, die Kohle durch Glühen einer gewogenen Probe des Rückstandes bestimmt und dann auf die theoretische Silbermenge berechnet, da der Rückstand sich nicht vollständig aus der Retorte entfernen liess. Folgendes sind die Resultate eines quantitativen Versuches, bei welchem der Rückstand 2.36 pCt. Kohle enthielt:

Angewandt 8.2110 g Silberacetat.

Gefunden:	Auf 4 Mol. Silberacetat	
	gefunden:	nach der Gleichung:
Silber (berechnet) . . . 5.3049 g	—	4 At.
Essigsäure . . . . . 2.0940 g	2.84 Mol.	3 Mol.
Kohlensäure . . . . . 0.5631 g	1.04 Mol.	1 Mol.
Kohlenstoff . . . . . 0.1284 g	0.87 At.	1 At.
Summe . . . . . 8.0904 g	—	—
Verlust . . . . . 0.1206 g	—	—
8.2110 g	—	—

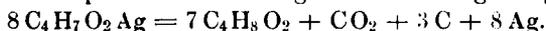
Genauere Resultate konnten bei dem ziemlich stürmischen und nur schwer zu regelnden Verlauf der Zersetzung nicht erzielt werden.

## 2. Buttersaures Silber.

Das zu den Versuchen benutzte buttersaure Silber wurde aus chemisch reinem normalbuttersaurem Calcium mit salpetersaurem Silber dargestellt; es enthielt 55.4 pCt. Silber (ber. 55.4 pCt.). Die Zersetzung desselben bei der trockenen Destillation verläuft weniger glatt als die des Acetates. Während das letztere sich ohne vorherige Schmelzung zersetzt und das Metall in moosartigem, fein vertheiltem Zustand zurücklässt, so dass die Zersetzung verhältnissmässig leicht zu Ende geführt werden kann, schmilzt dagegen das buttersaure Silber in der Hitze. Die geschmolzene Masse schliesst den Kohlenrückstand und unzersetztes Salz ein, wesshalb das Ende der Zersetzung schwerer zu erkennen ist. Auch besteht der neben Silber bleibende Rückstand

nicht aus reinem Kohlenstoff, sondern scheint kleine Mengen von theerigen Bestandtheilen zu enthalten, welche ihm durch Aether entzogen werden konnten, zur näheren Untersuchung jedoch nicht ausreichten.

Als flüchtige Producte der trockenen Destillation konnten nur Kohlensäure und Normalbuttersäure mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Ein von Brom absorbirbares Gas bildete sich auch in diesem Fall nicht. Man kann daraus schliessen, dass die Zersetzung der Hauptsache nach folgender Gleichung entspricht:



Indessen ist die Reaction nicht ganz einheitlich, was nicht nur aus der oben erwähnten Beschaffenheit des Rückstandes, sondern auch daraus folgt, dass die überdestillirte Buttersäure nicht ganz rein war und bei den quantitativen Versuchen meistens ein nicht unbeträchtlicher Ueberschuss an Kohlensäure gefunden wurde. So wurden z. B. aus 20 g Silberbutyrat 7.8 g (berechnet 7.9 g) Buttersäure gewonnen; diese ging bei der fractionirten Destillation grösstentheils von 162 bis 164° über; dann aber blieb noch eine kleine Menge höher siedende braune Flüssigkeit zurück, welche nicht näher untersucht werden konnte. Ein Theil des Destillates wurde fractionirt mit kohlensaurem Silber gesättigt. Das erste Silbersalz enthielt 55.5, das dritte 55.6 pCt. Silber (ber. für Butyrat 55.4 pCt.). Aus einem anderen Theil der Buttersäure wurde das Calciumsalz bereitet und durch dessen bekannte Eigenschaften bestätigt, dass in der That normale Buttersäure vorlag. Der Glühverlust des Rückstandes betrug bei diesem Versuch 4.1 pCt., während sich aus der Gleichung 4.0 pCt. Kohlenstoffgehalt desselben berechnen. Auch bei den übrigen Versuchen war die Menge der überdestillirten rohen Buttersäure von der aus der Gleichung berechneten nur wenig verschieden; grössere Schwankungen zeigten sich bezüglich der Kohlensäure und des verbrennlichen Theils des Rückstandes. Nachstehend folgen die Ergebnisse eines Versuches, bei welchem der Rückstand 2.87 pCt. Verbrennliches enthielt.

Angewandt 15 g Silberbutyrat.

	Gefunden:	Nach der Gleichung berechnet:
Silber (berechnet) . . . . .	8.307 g	8.307 g
Buttersäure . . . . .	5.6 g	5.925 g
Kohlensäure . . . . .	0.727 g	0.422 g
Kohlenstoff . . . . .	0.245 g	0.346 g
Summe . . . . .	14.879 g	15.000 g
Verlust . . . . .	0.121 g	—

Die Zersetzung des Silberbutyrates verläuft also der Hauptsache nach derjenigen des Acetates analog. Beide Reactionen können durch die allgemeine Gleichung ausgedrückt werden:



d. h. der durch vollständige Zersetzung eines Moleküles Silbersalz in Silber, Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenstoff verfügbar werdende Wasserstoff dient zur Bildung von  $(2n-1)$  Carboxylradicalen, beziehungsweise ebensoviel Molekülen freier Fettsäure. Die grosse Beständigkeit der Säurereste  $C_n H_{2n-1} O_2$  und ihre bedeutende Affinität zu Wasserstoff kommen bei diesen Reactionen in bemerkenswerther Weise zur Geltung.

Würzburg, Februar 1886.

### 59. Harold H. Fries: Beitrag zur Kenntniss der Cyanur- derivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCXX.]

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Cyanurchlorid hat bekanntlich Liebig<sup>1)</sup> schon vor vielen Jahren eine chlorhaltige Verbindung, das Chlorcyanamid dargestellt, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $C_3 H_4 N_5 Cl$  ausgedrückt wird. Die entsprechende Anilinverbindung wurde bald darauf von Laurent<sup>2)</sup> entdeckt, und in neuerer Zeit sind von verschiedenen Chemikern, namentlich von Claësson<sup>3)</sup> und A. W. Hofmann<sup>4)</sup> analoge chlorhaltige Körper unter Anwendung anderer Amine erhalten worden.

Da nun bei der erschöpfenden Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Cyanurchlorid Melamin und normale, alkylirte Melamine gebildet werden, so ist es klar, dass die chlorhaltigen Derivate als Zwischenproducte aufgefasst werden müssen, wie es auch von den genannten Chemikern geschehen ist.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. X, 45.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. [3], XXII, 97.

<sup>3)</sup> Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl., Bd. 10, No. 6; diese Berichte XVIII, Ref. 497, 498.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 2755.