

malonsauren und alkylmalonsauren Salze von Aminbasen beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid Amide der Form  $X.NHCOCl_2.Y$  liefern werden und dass diese befähigt sein werden, unter dem Einfluss von Alkalien in Isonitrile überzugehen. Dass die gleichen Reactionen auch in der Fettreihe stattfanden, ist sehr wahrscheinlich.

Kiel, im Januar 1888.

**50. Carl Friedheim: Zur Frage der Existenz des v. d. Pfordten'schen  $Ag_4O$  und über die Einwirkung des  $KMnO_4$  auf Silber.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Anschluss an meine im Juli v. J. <sup>1)</sup> mitgetheilte Notiz: »Ist v. d. Pfordten's  $Ag_4O$  eine chemische Verbindung« giebt Herr v. d. Pfordten jetzt <sup>2)</sup> eine zweite Mittheilung »Ueber die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers«, welche lediglich eine Kritik meiner früher geäußerten Ansichten enthält.

Meine Entgegnung auf seine Einwände — die Ausführlichkeit der folgenden Mittheilung ist durch den Wunsch, von meiner Seite die Polemik mit derselben zu beschliessen, veranlasst — beginne ich mit der Wiedergabe der am Schlusse meiner vorigen Arbeit ausgesprochenen Ansicht, welche dahinging, dass das  $Ag_4O$  v. d. Pfordten's nur mit mehr oder weniger Silberoxyd oder organischer Substanz verunreinigtes fein vertheiltes Silber sei. — Wenn nun Hr. v. d. Pfordten aus seiner jetzigen Arbeit das Resumé zieht, »dass er es durch dieselbe als bewiesen erachte, dass der fragliche Körper nicht metallisches Silber ist«, so beweist er, statt seine in der ersten Arbeit aufgestellte Behauptung, dass der fragliche Körper Silberoxydul von der Zusammensetzung  $Ag_4O$  sei, zu bekräftigen, nur, dass er eben nicht Silber ist. Dies habe ich ja, wie aus der oben citirten Stelle hervorgeht, auch durchaus nicht behauptet.

Zu der von mir geäußerten Ansicht führte mich einmal die von mir aufgefundenene Thatsache, dass metallisches Silber — gleichgültig in welcher Form — durch mit Schwefelsäure angesäuertes Kaliumpermanganat oxydirt werde, dass also in der Oxydation des sog.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2544.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3375.

$\text{Ag}_4\text{O}$  durch dieses Gemenge keine Entscheidung dafür erblickt werden könne, ob man es mit einem Gemenge von Silberoxyd mit Silber oder einem einheitlichen chemischen Individuum zu thun habe, dann aber ferner das Verhalten des nach v. d. Pfordten dargestellten Präparates, welches, in seinen äusseren Eigenschaften mit den angegebenen übereinstimmend, bei der Titration stets annähernd das Verhältniss:  $\text{Ag} : \text{O} = 2 : 1$  ergab, also fast reines Silber sein musste, eine Thatsache, die durch mittelst Glühen im Kohlensäurestrom ausgeführter directer Sauerstoffbestimmungen bestätigt wurde und in dem Zurückbleiben von Kohle nach dem Lösen des geglühten Materials in Salpetersäure eine Stütze fand.

Hr. v. d. Pfordten hat meine zuerst aufgeführten Versuche wiederholt, wenn er als Facit seine dabei gemachten Beobachtungen mittheilt »dass nur bei heftigem Umschütteln im Probirrohre oder Umrühren in einer Schaafe eine Einwirkung des Permanganats auf das Silber constatirt werden konnte«, so bestätigt er eben dadurch nur meine eigenen Angaben, welche lauteten (S. 2544): »Rührt man fein vertheiltes Silber in mit Schwefelsäure versetztem Wasser auf und lässt Permanganat hinzufließen, so verschwindet u. s. w.«

Stimmen wir also in diesem Punkte vollständig überein, so doch nicht in der Auffassung des Begriffes eines Controllversuches: Hr. v. d. Pfordten sagt (S. 3376): »Ich hatte in meiner ersten Abhandlung über diesen Punkt angegeben: »die charakteristische Eigenschaft des Oxydul ist, dass es von einem Gemenge von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure vollständig gelöst und in Oxydsalz verwandelt werde«, gewiss hat er dies gesagt, aber er fährt fort — und dieser Passus fehlt unbegreiflicher Weise in seiner jetzigen Abhandlung, obgleich er in verschiedener Hinsicht von Bedeutung ist, —: »Man trägt daher eine Portion Oxydul unter Umrühren in eine Mischung eines Ueberschusses der betr. Körper ein«, woraus man logisch folgern musste, dass der Kontrollversuch mit Metall in ganz analoger Weise ausgeführt worden sei.

Dem ist jedoch nicht so! denn es heisst jetzt: »Ich hatte den Controllversuch mehrfach angestellt, so besonders auch das Oxydulpräparat zuerst mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und nur einen Tropfen Permauganat zugesetzt<sup>1)</sup>; da bei halbtägigem Stehen eine

<sup>1)</sup> Da dies nicht ohne Weiteres verständlich sein wird, erläutere ich den Satz dahin, dass das Oxydulpräparat sich mit Schwefelsäure in Metall verwandelt, ohne dass Silber in Lösung geht. Zu so dargestelltem Silber wurde also  $\text{KMnO}_4$  gesetzt! Nun entwickelt sich aber beim Uebergiessen des Oxydulpräparates mit Schwefelsäure nach v. d. Pfordten Sauerstoff! — Er untersucht also, bei Gegenwart von nascirendem Sauerstoff die Permanganatlösung auf ihre Reduction!

Entfärbung nicht eintrat, erachtete ich diese Thatsache (sic!) für bewiesen«.

Also nicht unter gleichen, sondern ganz verschiedenen Versuchsbedingungen ist das Verhalten von metallischem Silber und Silberoxydul studirt worden; hätte Hr. v. d. Pfordten den Controllversuch richtig bes. unter Umrühren angestellt, so müsste er bereits die Einwirkung des Permanganats auf Silber vor mir bemerkt haben.

Jetzt ist er nur in der Lage, die Richtigkeit meiner Beobachtungen zu bestätigen, zuzugeben, dass es ihm vorläufig nicht gelungen sei, ein Silber herzustellen, welches von Permanganat nicht angegriffen werde — ich bezweifle dies auch für die Zukunft — nur constatirt er, dass sein Präparat, sofort, im Gegensatz zum Metall, gelöst werde.

Wiederholt wird von ihm im Laufe seiner Arbeiten auf diesen Unterschied hingewiesen und dies als Beweismittel dafür angezogen, dass sein ganzer Körper etwas anderes — nach ihm Silberoxydul — als fein vertheiltes Silber sein müsse! Ist dies aber in chemischem Sinne zugänglich? Doch wohl kaum; wissen wir doch, dass ein und derselbe Körper je nach der Darstellungsmethode ganz verschiedene Eigenschaften besitzen kann! Man denke an das bei gelinder Temperatur durch Reduction im Wasserstoffstrom und das durch starkes Glühen in demselben dargestellte Eisen; ersteres ist pyrophorisch, letzteres nicht; an die verschieden leichte Löslichkeit des durch Reduction seiner Salze mittelst Zinks erhaltene schwammförmigen Zinns in Salzsäure im Gegensatz zu der des geschmolzenen, an die ungleich leichte Oxydirbarkeit natürlich vorkommender und durch Schmelzen aus ihren Componenten hergestellten Schwefelverbindungen, Beispiele die sich ins hundertfache vermehren lassen, und man wird doch nicht anstehen, zuzugeben, dass darin, ob ein Körper momentan oder langsam oxydirt werde, kein Beweis, ja nicht einmal ein Anhaltspunkt für seine wirkliche Zusammensetzung erblickt werden kann. Wissen wir doch gerade vom Silber, dass es ja nach der Darstellung weiss, grau, matt dunkelgrau oder schwarz aussehen kann<sup>1)</sup>. Ob die Reaction mit Permanganat schnell oder langsam eintritt, beweist an sich gar nichts, oder sollte etwa das pyrophorische Eisen etwas anderes sein, als das, welches diese Eigenschaft nicht theilt? Auch hier liegt ja der ganze Unterschied nur in einer verschieden leichten Oxydirbarkeit.

Hr. v. d. Pfordten musste also auf Grund seiner eigenen Ergebnisse auf dem Punkte gestanden haben, mit mir in der Permanganatreaction kein strictes Beweismittel in dem ursprünglich von ihm angenommenen Sinne zu erblicken, als ihm eine Mittheilung des Hrn. Stass, welche besagt, dass met. Silber von Schwefelsäure bei

<sup>1)</sup> S. darüber Gmelin-Kraut, Handbuch, Bd. III, 904.

Luftzutritt gelöst werde, Veranlassung giebt, die Sache in anderer Hinsicht in Angriff zu nehmen.

Er wird es hoffentlich nicht als »Anzweiflung der Autorität« des gefeierten Forschers, welche ja für alle Zeiten unbestritten dasteht, auffassen, wenn ich erkläre, durch diese Mittheilung nicht so »überrascht worden« zu sein, wie er. Weiss man doch längst, dass gewisse Metalle, die an und für sich durch bestimmte Säuren nicht angegriffen werden, diese Eigenschaft bei Luftzutritt verlieren; so verhält sich z. B. Kupfer gegen Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure und hat doch nach Veröffentlichung meiner ersten Notiz Le Chatellier<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass fein vertheiltes Silber durch den aus Kaliumpermanganat entwickelten Sauerstoff bei 300<sup>0</sup> und 15 Atmosphärendruck auf trockenem Wege oxydirt werde.

Er wird es wohl auch ferner nicht als solche ansehen, wenn ich auch heute noch nicht zugebe, dass es »ein Irrthum« von mir sei, wenn ich sagte, »dass gleichzeitig angestellte Versuche bei Anwendung derselben Mengen Schwefelsäure und Silbers keine Lösung desselben ergaben«. In derselben Versuchsdauer wurde in der That kein Silber gelöst, wenigstens war dasselbe nicht durch die bisher gebräuchlichen Reagentien nachweisbar; dies sage ich auch noch heute, da ich glaube, dass die Lösung des Silbers durch Schwefelsäure und Luft wohl nur unter geeigneten Versuchsbedingungen bei längerer Einwirkung der letzteren vor sich gehen wird<sup>2)</sup>.

Die Beobachtung von Stass lässt nun Hrn. v. d. Pfordten auf die Vermuthung kommen, »dass die so ungemein träge und mit den sonstigen energischen<sup>3)</sup> Permanganatreactionen schwer in Einklang zu bringende« Reaction auf Silber von dem »Luft«sauerstoff der Reagenzien herrührt.

Um dies zu beweisen, stellt er folgenden Versuch an:

»In einem Kölbchen wurde ein Gemenge von Permanganat, Wasser und verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom ausgekocht und

<sup>1)</sup> Bulletin de la société chimique de Paris XLVIII, S. 342.

<sup>2)</sup> Der Controllversuch war von mir selbstverständlich nicht angestellt worden, weil ich glaubte, die Schwefelsäure löst das Silber, sondern um einem eventuellen Einwande, dieselbe habe fremde, die Lösung verursachende, Körper enthalten, vorzubeugen.

Es ist mir selbstverständlich ferner bekannt, dass Stass sich zweier Methoden zur Herstellung reinen Silbers bedient hat. Ich bezeichne jedoch, entgegen der Annahme Hrn. v. d. Pfordten's, die auf der Anwendung von ammoniakalischer Kupferlösung und schwefliger Säure beruhende als speciell Stass'sche und habe auch diese angewendet, weil die, bei der die Reduction durch Milhzucker bewirkt ist, nach älteren Vorschriften modificirt worden ist.

<sup>3)</sup> Es giebt auch andere nicht energische Permanganatwirkungen, z. B. die Einwirkung desselben auf  $K_4FeCy_6$  und verschiedene organische Säuren.

wieder erkalten gelassen, indem fortwährend Kohlensäure durchstrich.« Durch eine Fallvorrichtung hineingeworfenes Silber konnte stundenlang unter wiederholtem heftigen Schütteln mit dem Permanganat in Berührung sein, ohne dass Lösung eintrat. Von unter gleichen Bedingungen bei Luftzutritt geschütteltem Silber ging eine beträchtliche Menge unter entsprechender Entfärbung der Permanganatlösung in Lösung.«

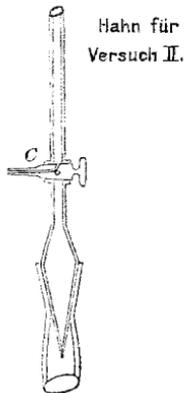
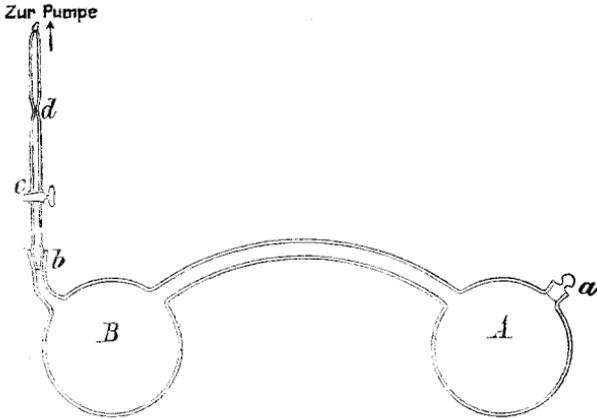
Aus diesen Versuchen, deren Richtigkeit bis auf weiteres angenommen werden möge, folgerte nun Hr. v. d. Pfordten, dass es einzig und allein der Sauerstoff der Luft sei, welcher die Lösung des Silbers durch Permanganat veranlasse bez. einleite; es liege hier eine sog. Inductionserscheinung vor<sup>1)</sup>. Er hält seine Ansicht, »dass die Permanganatreaction eine neue Reaction sei, welche keinem der Gemengtheile des ev. Silberoxydules zukomme«, aufrecht und verwirft meine Versuche als nicht stichhaltig, da bei denselben die Luft nicht ausgeschlossen worden sei, während bei den seinigen »diese Bedingungen nicht vorhanden« gewesen wären, sie also als maassgebend anzusehen wären.

Mir ist dies absolut unverständlich, denn, wie oben citirt, trägt ja Hr. v. d. Pfordten seinen fraglichen Körper »unter Umrühren« in das Permanganat ein! Heisst dies etwa die Luft ausschliessen? Ich denke, eher das Gegentheil, und Hr. v. d. Pfordten darf nicht eher die Behauptung aufstellen, dass seine Ansicht, »dass unter den Umständen, unter denen die Titration des Oxyduls mit Permanganat stattfindet, Silber nicht oxydirt werde, keine durchaus irrthümliche sei«, wie ich früher behauptet habe, bis er seine Versuche bei Luftabschluss wiederholt und für seine Körper dieselben Werthe erhält wie bei seinen früheren bei Luftzutritt angestellten Versuchen. Dies ergibt sich mit logischer Consequenz aus seinen jetzt mitgetheilten Beobachtungen und den früheren Mittheilungen! —

Lässt sich somit schon durch einfaches Zusammenhalten der früheren und jetzigen Mittheilungen Hrn. v. d. Pfordten's nachweisen, dass er den strengen Beweis für die Richtigkeit seiner Permanganatreaction nach wie vor schuldig geblieben ist und dass seine neuen Versuche den Stand der Streitfrage auch nicht um Haaresbreite verschoben haben, so soll im Folgenden der Nachweis geführt werden, dass sein Versuch, der das Ergebniss hatte, dass bei abgeschlossenem

<sup>1)</sup> Nach meiner Auffassung ist der Begriff der »Inductions«erscheinungen nur ein Nothbehelf für eine nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen nicht zu erklärende Reaction. Man denke nur an die Geschichte des Aetherbildungsprocesses bis zu dessen Aufklärung durch Williamson.

Luftzutritt Silber nicht oxydirt werde, durch irgend welche Bedingungen in der That nicht das Resultat ergibt, welches Hr. v. d. Pfordten uns mittheilt, und woraus er, von der »Theorie der Inductionswirkung des Sauerstoffs« ausgehend, seinen einzigen effectiven Beweis für die Unrichtigkeit meiner früher mitgetheilten Ansicht herleitet!



In erster Linie vermisst man jedenfalls in der oben gegebenen Schilderung seines Versuches die Angabe, wie denn überhaupt von ihm nachgewiesen worden ist, dass kein Silber in Lösung gegangen sei. Ist dies etwa nur durch Ausbleiben der »entsprechenden Entfärbung«, welche bei Luftzutritt stattfand, also durch subjective Wahrnehmung constatirt? Nur Zahlen beweisen!

Dieses Fehlen jeder Angabe und ein anderer Grund, auf den ich weiter unten zurückkomme, veranlassten mich, den Versuch zu wieder-

holen, nur mit der Modification, dass nicht, wie Hr. v. d. Pfordten verfährt, im Kohlensäurestrome ausgekocht, — der Grund folgt nach — sondern im Vacuum gearbeitet wurde.

Ich bediente mich hierzu des auf Seite 312 skizzirten Apparates. Die Kugel *A* wird durch Oeffnung *a* mit einer Versilberungsflüssigkeit (weinsaures Silber mit zur Lösung unzureichendem Ammoniak) gefüllt, in ein Wasserbad gesenkt, und durch langsames Erwärmen desselben ein Silberspiegel erzeugt. Nach sorgfältiger Reinigung desselben wird *B* durch *b* mit angesäuerter Permanganatlösung gefüllt und nachdem der Hahnstopfen *c* an das Endtheil einer Töppler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpe angeblasen worden war, beide Stopfen geschlossen, *A* und *B* in Wasserbäder gesenkt und das *A* umgebende zum Sieden gebracht, das nun *B* auf 40—50° erwärmt.

Nach vollständiger Evacuierung blieb der Apparat 4—5 Stunden mit der Pumpe in Verbindung, worauf durch Wiederholung der Operation das Vorhandensein des Vacuums constatirt wurde.

Der Hahn wurde nach dem vollständigen Erkalten der Lösung geschlossen, bei *d* abgesprengt und nun durch Neigen des Apparates das Permanganat zum Silber gebracht.

Stets wird momentan oder im Bruchtheile einer Minute sämmtliches Silber gelöst, wovon man sich durch vorsichtiges Entfärben der Lösung mittels schwefeliger Säure und Zugeben von Chlorwasserstoffsäure überzeugen kann.

Resultate:

	Angewendet:				
	KMnO <sub>4</sub> 5.84 g im Liter	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 : 5	Zurück- geblieben in B	Gelöstes Ag
	ccm	ccm	ccm	ccm	gr
1)	25	25	25	—	0.0134
2)	25	50	25	—	0.0172
3)	20	75	25	80	0.0186
4)	10	80	10	50	0.0284
5)	25	25	50	—	0.3224

Der letzte Versuch wurde mit gefällttem schwammförmigen Silber ausgeführt, dabei wurde das Permanganat vollständig verbraucht und es blieben 0.1570 g Silber unangegriffen zurück.

Bei Versuch 1—4 wurde ein Ueberschuss des Permanganats angewendet.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Hr. v. d. Pfordten giebt nirgends Näheres über die Concentration der von ihm angewendeten Lösung; aus diesem Grunde die verschiedenen Lösungen bei den meinigen.

Auch im möglichst vollkommenen Vacuum wird also Silber durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure glatt oxydirt und die v. d. Pfordten'sche Hypothese über die Inductionswirkung des Sauerstoffes und die daraus gezogenen Schlüsse bleibt eben seine Hypothese.

Wie nun aber das entgegengesetzte Resultat Hrn. v. d. Pfordten's erklären, welches er bei Anwendung von Kohlensäure erhielt?

Zunächst muss ich auf einen Umstand hinweisen, der, von ihm nicht beachtet, für mich der Grund war nicht im Kohlensäurestrom und unter Auskochen zu arbeiten!

Verdünte Permanganatlösungen und Schwefelsäure zersetzen sich nämlich beim Kochen und dies muss bekanntlich, um eine Flüssigkeit luftfrei zu erhalten, recht andauernd geschehen.

Die gebildete freie Uebermangansäure zerfällt nun hierbei unter Abscheidung von, je nach der Concentration der Lösung, ockergelb bis schwarz gefärbter Oxyde des Mangans<sup>1)</sup> und selbst beim Arbeiten im Vacuum und bei Temperaturen von 40—50<sup>0</sup> kann man bei sorgfältiger Beobachtung der zur Ruhe gekommenen Flüssigkeit diese Zersetzung, wenn auch in viel geringerem Maasse, beobachten.

Bei folgenden Verhältnissen wurde beobachtet und eine Zersetzung, bei Versuch 7 nur eine Veränderung in der Farbe constatirt.

	KMnO <sub>4</sub> im Liter 5.84 g	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 : 5
	ccm	ccm	ccm
1)	25	25	50
2)	25	50	25
3)	20	75	25
4)	10	80	10
5)	25	25	25
6)	5	100	25
7)	5	—	250
8)	20	—	180
9)	10	—	190

Durch »entsprechende« Entfärbung, wie Hr. v. d. Pfordten sagt, lässt sich also gar nichts constatiren; färben sich doch die Lösungen für sich beim Kochen schon anders.

Um aber doch den Versuch in einer Kohlensäureatmosphäre bei Luftabschluss, also nach seiner Angabe vorzunehmen, modificirte ich meinen Versuch im Vacuum. Zu diesem Zwecke wurde das Verbindungsrohr beider Kugeln weiter gewählt und der Hahnstopfen c durch einen anderen ersetzt, der in seinem unteren Ende capillar aus-

<sup>1)</sup> Mit der Untersuchung dieser Oxyde bin ich z. Z. noch beschäftigt.

gezogen, zwei Durchbohrungen hatte — ein sogen. Winkler'scher Hahn. Durch die eine communicirte das Innere des Apparates mit der äusseren Luft, die andere durch die Spitze des Hahnkörpers gehend, konnte das Rohrende oberhalb *c* mit derselben in Verbindung setzen.

Nach vollständiger, in oben beschriebener Weise, vorgenommener Evacuierung wurde geschlossen und der Apparat mit einer, bereits mehrere Stunden in Gang befindlichen, Vorrichtung zur Entwicklung reiner luftfreier Kohlensäure, wie sie Zimmermann für die Atomgewichtsbestimmungen des Urans angewendet hat<sup>1)</sup>, verbunden.

Man verdrängte nun zuerst den geringen Rest Luft in dem oberen Hahnrohrende unter betr. Stellung des Hahnes, überzeugte sich durch Absorption im Eudiometer, dass dieser Fall eingetreten und öffnet nun so ällmählich den Hahn zum Inneren, dass der Gang der Entwicklung im Kohlensäureapparat nur wenig beschleunigt wird und man die einzelnen Blasen bequem zählen kann; die capillare Spitze erleichtert dies; nachdem der Apparat ganz mit Kohlensäure gefüllt, die Entwicklung also aufgehört hat, lässt man noch etwas unter Druck stehen, um die Lösung mit Kohlensäure zu sättigen, schliesst und beobachtet nun beim Ueberfüllen der Lösung in die versilberte Kugel, dass der Spiegel sofort verschwindet, dass also auch bei Anwendung von Kohlensäure und Ausschluss der Luft das Silber gelöst wird.

Versuch I 15 cem  $\text{KMnO}_4$  50  $\text{H}_2\text{O}$  15 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.042 g Ag in Lösung.  
 » II 15 » » 50 » 25 » » 0.015 g » » »

Auf Grund dieser Versuche spreche ich die Ansicht aus, dass Hr. v. d. Pfordten sich geirrt hat, und dass durchaus nicht, wie er sagte, »durch seine Versuche die Frage nach der Einwirkung des Permanganats auf metallisches Silber als erledigt zu betrachten ist<sup>2)</sup>.«

Die in dem dritten Theile seiner Arbeit gemachten Einwände können von mir, nach dem oben gewonnenen Ergebnisse, soweit sie rein speculativer Natur, sich auf »ev. verschiedene Modificationen des Silbers« oder auf den »inducirenden Einfluss supponirter organischer

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 232, 306.

<sup>2)</sup> Ich glaube, dass sich der beschriebene Apparat auch vortheilhaft zu anderen, z. B. Destillations- und Trockenversuchen im Vacuum verwerthen lassen wird. Besonders, wenn man das Verbindungsrohr der beiden Kugeln in der Mitte durchschneidet, die Rohrenden mit auf einanderpassenden Schliessen und Stopfen versieht, wird man durch Wägen der Apparthälften den Verlauf manches Processes im Vacuum quantitativ verfolgen können.

Beimengungen« erstrecken, übergangen werden, sind mir auch zum Theil unverständlich, wo es sich aber um Thatsachen handelt, lassen sich ebenfalls die Ansichten Hrn. v. d. Pfordten's bestreiten.

Zunächst ist zu bemerken, dass meine Behauptung, der fragliche Körper enthalte organische Substanz auf Grund des Zurückbleibens von Kohle nach dem Lösen des geglühten Materials in Salpetersäure gemacht worden war; sagt jetzt Hr. v. d. Pfordten, seine Präparate lösten sich ohne Rückstand in Salpetersäure, so geht er nicht auf das von mir gesagte ein<sup>1)</sup>: organische Substanz kann sich ja sehr gut in Salpetersäure ohne Kohleabscheidung lösen!

Des Weiteren wird mir von ihm der Vorwurf gemacht, dass ich das von ihm erwähnte Verhalten des Quecksilbers, welche ohne Amalgamationswirkung auf den betr. Körper sei, verschwiegen habe.

Aber ich kann in diesem Umstande des nicht Eintretens der Amalgamation eben keinen strikten Beweis im v. d. Pfordten'schen Sinne erblicken, denn er sagt ja selbst, dass »in einem innigen Gemenge die Reactionen verdeckt sein können«, und dass man daher um zu entscheiden, ob ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge vorliegt, »andere Reactionen, als den ev. Gemengtheilen zukommen, heranziehen müsse«. Jetzt thut er das Gegentheil und weicht somit von den im Eingang seiner ersten Arbeit aufgestellten Grundprincipien ab!

Aber, wenn er des Weiteren noch anführt, dass kein Fall bekannt sei, wo Verunreinigungen des Silbers im Stande wären, dessen Amalgamation zu verhindern, so möchte ich darauf hinweisen, dass man meines Wissens bei der Amalgamation mit einem Silberverluste in den Fässern rechnet, ohne, soweit mir bekannt, durch Versuche im Kleinen die Gründe dafür ermittelt zu haben.

Es ist mir nun in der That gelungen, ein inniges Gemenge von Silber mit einem anderen Körper herzustellen, aus dem durch Quecksilber nicht alles Metall zu extrahiren war.

Trägt man nämlich in in Wasser ganz fein aufgerührte gebrannte Magnesia eine neutrale Silbernitratlösung ein, so schlägt sich das Silberoxyd auf der Magnesia fein vertheilt nieder<sup>2)</sup> und man erhält nach dem Absaugen, Trocknen und Glühen des Productes ein äusserst inniges Gemenge von Metall und Magnesia.

<sup>1)</sup> Warum geht denn Hr. v. d. Pfordten ferner garnicht darauf ein, dass ich bei nach seinen Angaben dargestellten Präparaten, welche die von ihm beschriebenen Eigenschaften hatten, durch Titration nach seiner Methode stets  $\text{Ag} : 0 = 2 : 1$  und nicht  $= 4 : 1$  fand?

<sup>2)</sup> Der in der interessanten Arbeit M. Müller's »Ueber den Goldpurpur« (Journ. f. pr. Chemie [2] 30, 252) enthaltenen Vorschrift zur Darstellung fein vertheilten Goldes nachgebildet.

Dieses wurde mit überschüssigem Quecksilber, 8 Stunden an das Schwungrad einer Dampfmaschine, welche 60 Touren pro Minute machte, angebunden, zu amalgamiren versucht und dennoch ergab die mikroskopische Untersuchung des feinen Pulvers deutlich neben den feinen Quecksilberkügelchen das Vorhandensein metallischen Silbers, und als nach dem Absaugen und -pressen des Amalgams durch Leder beide Theile auf ihren Silbergehalt geprüft wurden, zeigte sich, dass 1.149 g Silber gelöst, aber noch 0.8322 g im Rückstande waren! <sup>1)</sup>

Also auch diese Stütze Hrn. v. d. Pfordten's ist nicht unbedingt einwandfrei! —

Ich möchte des Weiteren auf eine Thatsache aufmerksam machen, die Hrn. v. d. Pfordten dem Anschein nach entgangen, für die hier vorliegende Frage gewiss von Interesse ist!

Er weist jetzt und früher darauf hin, dass das schwarze Präparat sich beim Umrühren mit Schwefelsäure oder indifferenten Salzlösungen in graues Metall verwandele.

Nun findet sich in den Berliner Akademieberichten <sup>2)</sup> eine von Rose mitgetheilte Arbeit H. W. Vogel's »Ueber die Zustände, in denen das Silber bei der Reduction seiner Salze auf nassem Wege auftritt«, die in allen Details von grossem Interesse, folgende hier besonders beachtenswerthe Angabe enthält:

Fällt man eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber durch Zink, so erhält man, ebenso beim Fällen neutraler Lösungen durch andere Metalle oder durch den Strom, das Silber schwarz und schwammförmig, welches unter dem Mikroskop als Haufwerk feiner Nadeln erscheinend, sich beim Berühren mit dem Glasstabe oder beim Uebergiessen mit Säuren u. s. w. sofort grau färbt; diese Eigenschaften decken sich doch merkwürdig mit den von Hrn. v. d. Pfordten an seinem Präparate beobachteten!

Am Schlusse meiner Mittheilung angelangt, präcisire ich nochmals meine Auffassung dahin, dass ich das v. d. Pfordten'sche Präparat für mit mehr oder weniger Silberoxyd bez. organischer Substanz verunreinigtes fein vertheiltes Silber und die Permanganatreaction nicht als ausschlaggebend erachte, ob ein Gemenge oder nicht vorliege, ohne irgendwie dadurch die Existenz des Silberoxyduls bestreiten zu wollen. <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Sowohl das so dargestellte fein vertheilte Silber als auch das feuchte Silberoxydpräparat lassen sich vielleicht mit Vortheil bei manchen z. B. organischen Arbeiten verwenden.

<sup>2)</sup> 1862, S. 289.

<sup>3)</sup> In der erwähnten Arbeit Vogel's finden sich sehr beachtenswerthe Hinweise auf die Existenz des Silberoxyduls.

Auch Hr. v. d. Pfordten scheint nicht mehr auf dem bei Abfassung seiner ersten Arbeit eingenommenen Standpunkte zu stehen, sagt er doch jetzt »er lasse es einstweilen dahingestellt, ob der fragliche Körper  $Ag_4O$  sei« und »hoffe er baldigst weitere Mittheilungen über seine wahre Zusammensetzung und Eigenschaften bringen zu können«. Sollten meine Mittheilungen hierzu beigetragen haben, so wird mich dies im Interesse der Sache mit aufrichtiger Freude und Genugthuung erfüllen.

Berlin, 21. Januar 1888. II. chemisches Institut der Universität.

#### 51. S. Levy und K. Jedlička: Zur Kenntniss des vierfach gechlorten Diacetyls.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Genf.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Bei der Fortsetzung unserer Versuche<sup>1)</sup> »Ueber die Einwirkung der Halogene auf Chlor- und Bromanilsäure«, die demnächst ausführlicher an anderer Stelle besprochen werden sollen, sind wir in ganz unerwarteter Weise auf eine prächtig krystallisirte Substanz gestossen, die ihrem Verhalten nach höchst wahrscheinlich ein Substitutionsproduct des vor kurzem fast gleichzeitig und auf verschiedene Weise von v. Pechmann<sup>2)</sup> und Fittig<sup>3)</sup> entdeckten Diacetyls ist und zwar das Tetrachlordiacetyl. Ausgehend von einer aromatischen Verbindung, der Chloranilsäure, wurde dasselbe daher auf einem Wege erhalten, verschieden von demjenigen, welcher bisher zum Diacetyl oder dessen Derivaten geführt hat.

Stenhouse<sup>4)</sup> hat im Jahre 1872 die Beobachtung gemacht, dass Chloranilsäure, in Wasser suspendirt, durch Chlorgas bei Gegenwart von Jod in ein, in seinem Geruch sehr an Chlorpikrin erinnerndes, öliges Product übergeführt wird. Nach unseren Versuchen ist dieses Product wohl nichts anderes als »Pentachloraceton«.

Wir haben nun auch die Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Chloranilsäure studirt und dabei neben nicht unbeträcht-

<sup>1)</sup> S. Levy und K. Jedlička, Diese Berichte XX, 2318.

<sup>2)</sup> v. Pechmann, Diese Berichte XX, 3162.

<sup>3)</sup> Fittig, Diese Berichte XX, 3148.

<sup>4)</sup> Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 17.