

Oxydirt man eine alkalische verdünnte Lösung von molecularen Mengen *p*-Amidophenylpiperidin und Phenol mit der theoretischen Menge Ferricyankalium, so scheidet sich ein blaues Indophenol ab; in ähnlicher Weise erhält man aus den Naphtolen mehr violette Farbstoffe, von denen sich hauptsächlich das β -Derivat durch röthlichen Ton und durch seine Löslichkeit in Natronlauge auszeichnet. Diese Indophenole entstehen auch, wenn man eine schwach essigsäure Lösung von salzsaurem Amidophenylpiperidin und dem Phenol mit Eisenchlorid oxydirt.

Die oben erwähnten Indamine lassen sich in normaler Weise in Safranine überführen. Oxydirt man in schwach essigsaurer kalter Lösung ein Molekül salzsaures Amidophenylpiperidin zusammen mit zwei Molekülen salzsauren Anilins, kocht nach 24 stündigem Stehen auf und neutralisirt dann mit Kreide, so erhält man im Filtrat ein Safranin, welches ausgesalzen werden kann und bläulichroth färbt.

Die Analogie im Verhalten unserer Base mit dem *p*-Amidodimethylanilin erstreckt sich auch auf die Bildung eines Farbstoffes vom Typus des Methylenblau: denn giebt man zu einer überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von salzsaurem Amidophenylpiperidin Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv blaue Lösung, welche auf Zusatz von Kochsalz und Chlorzink den Farbstoff fallen lässt. Derselbe färbt im Vergleich zum Methylenblau etwas grünlich.

428. Otto von der Pfordten: Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers.

(Dritte Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Am Anfang dieser Untersuchung hatte ich mir die Aufgabe gestellt, die Frage nach der Existenz des sogenannten Silberoxyduls zu entscheiden, welches man schon lange in den schwarzen Silberniederschlägen vermuthete, welche sich nicht wie Metall verhalten. Mittelst zweier neuer Darstellungsmethoden waren Präparate gewonnen worden, welche ziemlich charakteristische Eigenschaften zeigten; ich hielt sie in meiner ersten Mittheilung ¹⁾ unbedenklich für das gesuchte Silber-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1458. — Zweite Mittheilung: Diese Berichte XX, 3375.

oxydul Ag_2O und interpretirte die Thatsachen in diesem Sinne. Diese Annahme hat sich nicht als richtig erwiesen; als wesentliche Bestandtheile des vermeintlichen Silberoxyduls ergaben sich nur Silber und Wasser.

Der Körper ist also als ein Hydrat des Silbers aufzufassen und in diesem Sinne werden im Folgenden die Beobachtungen erklärt, wie sie jetzt vorliegen; hiermit sind die in meiner ersten Mittheilung gemachten Angaben als ergänzt, beziehungsweise richtiggestellt zu betrachten.

Schwarzes Silberhydrat.

Darstellung. Am geeignetsten hat sich die seiner Zeit mitgetheilte Weinsäure-Reaction erwiesen. Die beiden bei derselben erhaltenen schwarzen Körper, wie sie¹⁾ beschrieben wurden, zeigen keine wesentliche Verschiedenheit. Das zuerst ausfallende Product, über dessen Zusammensetzung ich mich nicht definitiv ausgesprochen hatte, ist Hydrat mit noch anhaftendem weinsaurem Silber resp. weinsaurem Natron. Das nach dem Versetzen mit Alkali erhaltene flockige Präparat stellt wahrscheinlich das reine Hydrat dar.

Trocken ist es nicht in völlig unzersetztem Zustand zu erhalten, wenn man die Verunreinigungen wegwäscht. Das Resultat der zahllosen Reinigungs- und Waschversuche ist kurz Folgendes: Wässriges, wie alkoholisches Kali, wässriges und alkoholisches Ammoniak, endlich Essigsäure, sämmtlich in allen möglichen Concentrationen versucht, entziehen die organische Substanz, welche dem ausfallenden Präparate beigemischt war. Man erhält ein tiefschwarzes, mattes Pulver, welches um so dunkler ist, je weniger es zersetzt wurde; aber die Menge des anhaftenden Wassers ist wechselnd, bleibt jedoch stets unter 4 pCt. Dieses Präparat wurde seiner Zeit für das Silberoxydul angesehen und als solches beschrieben; es ist frei von organischer Substanz, das beim Glühen entstehende metallische Silber frei von Kohle²⁾.

Wäscht man dagegen das zuerst ausfallende Product mit Alkohol oder mit einem Gemenge von absolutem Alkohol und Eisessig, oder mit schwefelsaurem Natron oder einem anderen indifferenten Salz, so bleibt organische Substanz beigemischt, aber die Präparate enthalten annähernd 4 pCt. Wasser in ziemlich constant bleibenden Mengen. Die Gesamtsumme der ausser dem Silber vorhandenen Stoffe übersteigt stets 4 pCt. Die getrockneten Präparate geben beim Glühen

¹⁾ Diese Berichte XX, 1464.

²⁾ Selbstverständlich bezog sich auch meine frühere Angabe (diese Berichte XX, 3380) über die Kohle-Freiheit meiner »Präparate« auf »geglühte Präparate« und nicht, wie Hr. Friedheim (diese Berichte XXI, 316) unbegrifflicher Weise annimmt, auf die ungeglühten Körper, in denen doch Niemand eine Beimengung von Kohle vermuthen wird!

einen riechenden organischen Rauch, das geglühte Silber enthält etwas Kohle.

Diese Präparate sind nicht schwarz, sondern haben ein metallglänzendes kupfer- oder wismuthähnliches Aussehen ¹⁾.

Es ist somit nicht gelungen, das Hydrat in völlig analysenreinem Zustand darzustellen.

Da Quecksilber, wie schon in meiner ersten Mittheilung angegeben, den Körper nicht amalgamirt, so konnte man hoffen, dass man etwa durch Zersetzung sich beimengendes metallisches Silber dem trockenen Präparate durch Schütteln mit Quecksilber entziehen könne und dann ein constantes Hydrat erhalte. Aber es gelingt nicht, das Quecksilber und das gebildete Amalgam mechanisch völlig von dem schwarzen unangegriffenen Körper zu trennen. Wir müssen uns also einstweilen mit zweierlei Präparaten begnügen:

1. Unzersetzten, noch organische Substanz enthaltenden,
2. Reinen, aber partiell zersetzten, also metallisches Silber enthaltenden.

Aus denselben lässt sich ein sicherer Schluss auf die Zusammensetzung nicht ziehen; da aber der Wassergehalt niemals 4 pCt. übersteigt, und auch bei den schlechtesten Präparaten niemals unter 1.5 pCt. sinkt, so kann man als wahrscheinlichste Formel:



aufstellen; dieselbe verlangt 4 pCt. Wasser.

Analyse. Aus der Menge der ausgeführten Versuche führe ich nur einige Reihen an:

Präparate, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. Mit Alkohol gewaschen, noch organische Substanz enthaltend:

Ag	95.5	95.71	95.42	95.8	95.4 pCt.
H ₂ O	3.8	3.93	3.78	4.32	4.2 »
Rest	0.7	0.36	0.80	—	0.4 »

2. Mit Alkalilauge gewaschen, metallisches Silber enthaltend:

Ag	96.8	96.98	97.93	97.5	97.5 pCt.
H ₂ O	3.12	2.8	1.8	2.53	2.42 »

Ber. für Ag₄, H₂O

Ag 96.0 pCt.

H₂O 4.0 »

Ausser dem Wassergehalt enthalten die Präparate immer noch einiges Gas occludirt; daher erklärt sich die frühere Angabe, dass das

¹⁾ Vielleicht ist diese Farbe dem trockenen unzersetzten Hydrat eigen, das hier vorliegt, von geringen Beimengungen abgesehen.

Silberoxydul qualitativ nachweisbaren Sauerstoff enthalte. Bei der quantitativen Wiederholung der betreffenden Versuche zeigte sich, dass derselbe eine verschwindend geringe Menge im Verhältniss zum entstehenden Silber ausmacht. Auch Friedheim hat bei seinen Versuchen (diese Berichte XX, 2556) geringe Mengen von Sauerstoff erhalten. Auch beim Versetzen des Präparates mit verdünnter Schwefelsäure beobachtet man stets Gasentwicklung; doch ist auch hier die entwickelte Menge Sauerstoff eine minimale und eudiometrische Bestimmungen blieben resultatlos. Die seinerzeit nur qualitativ beobachtete Reaction mit verdünnter Schwefelsäure gab zu dem Irrthume Anlass, als zersetze sich Ag_2O mit Schwefelsäure in Ag und O ; in Wirklichkeit wirkt die Schwefelsäure, wie die anderen Säuren nur wasserabspaltend.

Da mit diesem Verhalten des Körpers die seinerzeit bei der Titration mit Kaliumpermanganat gefundenen Verhältnisszahlen: Silber zu Sauerstoff wie 4 : 1 nicht in Uebereinstimmung zu bringen waren, so wurden neue Bestimmungsreihen mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Dabei fand ich nunmehr, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Hrn. Friedheim's, stets Verhältnisse, die sich an 2 : 1 annäherten und muss die früher angegebenen Zahlen als irrthümlich widerrufen. Dieselben waren leider durch einen Rechnungsfehler bei der Titerstellung der Rhodanlösung hervorgerufen, welcher die Verringerung des Resultates für Silber bewirkte. Das Silberhydrat wird also, wie zu erwarten ist, von Permanganat oxydirt, indem auf 2 Silberatome 1 Sauerstoffatom zutritt.

Bezüglich der seinerzeit (diese Berichte XX, S. 1468 f.) mitgetheilten Eigenschaften des Hydrates resp. Oxyduls ist folgendes zu berichtigen:

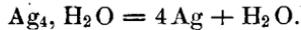
Salzsäure, wie Schwefelsäure und die meisten anderen Säuren spalten das Wasser ab, (und zwar unter leichtem Zischen beim trocknen Product) und bilden graues schwammförmiges, metallisches Silber. Salzsäure bildet nicht gleiche Antheile Silber und Chlorsilber; die seinerzeit gegebene Gleichung hat sich bei quantitativen Versuchen nicht als richtig erwiesen. Damals waren durch Verunreinigung des Präparates mit etwas Silberoxyd oder Silbersalz geringe Mengen Chlorsilber entstanden, was mich zu jener Annahme veranlasste. Salpetersäure erzeugt auch im ersten Momente graues Metall und greift erst dann oxydierend an. Essigsäure zersetzt erst beim Kochen vollständig; phosphorige und schweflige Säure erzeugen in der Kälte kein Metall.

Kaliumpermanganat oxydirt (wie später ausführlich zu besprechen) das Hydrat leichter, als metallisches Silber, auch in alkalischer Lösung.

Ebenso wird das Hydrat von Kaliumdichromat, Ferrocyankalium und Jod unvergleichlich viel rascher angegriffen, als metallisches Silber.

Concentrirtes Wasserstoffsperoxyd wirkt schon in der Kälte.

Was die seinerzeit mitgetheilten Zersetzungsreactionen betrifft, so ist an Stelle der zweiten zu setzen:



Die bei der ersten angenommene Sauerstoffentwicklung rührt lediglich von occludirtem Gas her und ist nicht quantitativ.

Sowohl durch Waschen mit Wasser, als durch die Einwirkung von Salzlösungen entsteht metallisches Silber. Diese letzteren wirken nicht »katalytisch«, sondern wasserentziehend. Die Zersetzung beim Trocknen ist ebenfalls schon oben besprochen.

Eine Umlagerung in Oxyd und Silber findet natürlich bei dem Hydrat nicht statt; die darüber gemachten Angaben sind irrthümlich. Ammoniak löst allerdings bei längerem Stehen etwas auf, dies ist jedoch bei metallischem Silber ebenso der Fall, indem der zutretende Luft-sauerstoff allmählich etwas Oxyd erzeugt. Das in bei 200° getrockneten Präparaten gefundene Oxyd ist auf Verunreinigungen zurückzuführen. Das Hydrat verliert sein Wasser langsam schon bei 100°, leicht und rasch bei 110°. Hiermit sind die früheren irrthümlichen Angaben berichtigt.

Bildungsweisen und Verbindungen des Hydrats.

Nach den im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen ist es wahrscheinlich, dass alle schwarzen Körper, welche durch Reductionsprocesse aus Silberlösungen entstehen, aus dem Hydrat bestehen. Eventuell sind die dunkelgrauen gemengt mit metallischem Silber; als ganz sicher metallisch sehe ich von den auf nassem Wege entstehenden Silberproducten nur das hellgraue schwammförmige Silber an, welches man stets beim Reduciren von Silber in der Wärme erhält; ganz frei von Hydrat ist es nur nach dem Auskochen mit einer verdünnten Säure.

Danach haben wir alle jene Fälle, in welchen bisher die Entstehung schwarzer Silberpräparate beobachtet wurde, zu den Bildungsweisen des Hydrats zu zählen; man findet zahlreiche derartige Angaben in dem Handbuch von Gmelin¹⁾.

Die in einer Abhandlung von H. W. Vogel²⁾ mitgetheilten Eigenschaften der Silberspiegel lassen vermuthen, dass dieselben, wenn auch vielleicht nur theilweise, aus Hydrat bestehen. Ebenso verhält es sich mit den mittelst Zink, Eisen, Blei, Kupfer und dem galvanischen Strom erhaltenen schwarzen Silberniederschlägen. Dieselben, wie auch die Silberspiegel, werden unter dem Einfluss von Säuren grau, genau wie das Silberhydrat. Ich habe in den Silberspiegeln

¹⁾ Gmelin-Kraut III, 907 und 911.

²⁾ Berichte der Berliner Akademie 1862, S. 289.

deutlich qualitativ Wasser nachweisen können und mir scheint einer Erklärung dieser schwarzen Silberniederschläge als ganz oder partiell aus Silberhydrat bestehend nichts im Wege zu stehen. Vogel vermuthet an mehreren Stellen seiner Abhandlung Beimengung von Oxydul in Silberpräparaten; an Stelle von »Oxydul« würde demnach nur »Hydrat« zu treten haben. Hr. Friedheim macht mich in seiner letzten Abhandlung an zwei Stellen¹⁾ auf diese mir natürlich schon längst bekannten Angaben aufmerksam. Dieselben können meiner Meinung nach zur Entscheidung der Streitfrage nicht als Beweise herangezogen werden, sondern sind in dieselbe einzubeziehen. Darum eben handelt es sich ja gerade, als was man die schwarzen Körper zu betrachten habe und es ist durchaus noch nicht bewiesen, wie Hr. Friedheim meint, dass Silber je nach der Darstellung weiss, grau oder schwarz aussehen kann²⁾. Das wissen wir noch nicht, sondern das gerade ist ja der Streitpunkt, ob man die schwarzen Silberniederschläge auch als metallisches Silber aufzufassen habe. So ist auch für die in Vogel's Abhandlung erwähnten dunkeln Silberniederschläge kein Beweis erbracht, dass sie wirklich metallisches Silber sind, sie wurden früher für Silberhydrat gehalten, Poggen-dorff wies nur die Unrichtigkeit dieser Auffassung nach; dann vermuthete ich, dass die schwarzen Körper alle Oxydul enthielten; jetzt halte ich sie für völlig oder partiell aus Hydrat bestehend.

Eine Entscheidung lässt sich mittelst dieser Körper nicht erbringen, da dieselben immer gemengt mit fremden Stoffen und nicht in genügender Ausbeute erhalten werden.

Als weitere, bisher unbekannte Bildungsweisen des Hydrats hebe ich hervor: Phosphorigsäure-Reaction³⁾.

Man erhält sowohl aus neutralen, als aus ammoniakalischen Lösungen zwei dunkel gefärbte Körper, von denen der eine sich mit

¹⁾ Diese Berichte XXI, 309 und 317.

²⁾ Ebenso wie Hr. Friedheim der Ausdruck »Inductionserscheinungen« »nur ein Nothbehelf für eine nach unsern gegenwärtigen Kenntnissen nicht zu erklärende Reaction« ist (worin ich ihm vollkommen beistimme, nur dass ich solche Nothbehelfe einweilen für nöthig halte, solange die Reaction im einzelnen Fall nicht aufgeklärt ist), so scheint mir auch die Annahme verschiedener »Zustände« eines Metalls als ein solcher Nothbehelf. Der chemische Grund verschiedener Eigenschaften desselben Elementes kann nur eine verschiedene Moleculargrösse sein, als welche sich die Polymorphie wohl sicher dereinst erweisen wird. Ob aber z. B. pyrophorisches Eisen, was Hr. Friedheim anführt, seine pyrophorische Eigenschaft nicht vielleicht einem Gehalt an occludirtem Wasserstoff verdankt, oder wirklich reines Eisen ist, das lässt sich nicht a priori behaupten, sondern muss erst im einzelnen Fall entschieden werden.

³⁾ Diese Berichte XX, 1465.

rother Farbe in Ammoniak auflöst. Der nicht in Ammoniak lösliche enthält keine Phosphorsäure und ist Silberhydrat, mit den Eigenschaften des aus weinsaurer Lösung erhaltenen; wenn unzersetzt mit wismuthähnlichem Metallglanz, trocken und rein aber ebenfalls nicht ohne Zersetzung zu erhalten. Es frägt sich also hauptsächlich noch, was der in Ammoniak lösliche Theil sein kann; und ich vermuthe in demselben eine Verbindung von Ag_4, H_2O mit Phosphorsäure. Denn die rothe Lösung wird von Kali wieder tiefschwarz gefällt und dieser schwarze Niederschlag ist wiederum Silberhydrat.

Beweisen lässt sich dies schwer, da das zuerst ausfallende dunkle Gemenge auch Silberoxydsalz beigemengt enthält und dieses natürlich in Ammoniak mit in Lösung geht.

Diesem in Ammoniak roth löslichen Stoffe kommt die Eigenschaft zu, beim Erhitzen zu verpuffen; doch ist er keine Stickstoff- oder Ammoniak-Verbindung des Silbers.

Wenn man das aus einer ammoniakalischen Silberlösung ausfallende Product (nach der früher, diese Berichte XX, 1466 angegebenen Weise dargestellt) anstatt mit Ammoniak lediglich mit destillirtem Wasser wäscht, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, so erhält man einen braunen Körper, der Phosphorsäure enthält und verpufft; nach dem Waschen mit Ammoniak enthält er keine Phosphorsäure mehr und verpufft nicht mehr.

Die analytischen Zahlen des Phosphates können zu keiner Formel führen, da wir höchstwahrscheinlich ein Gemenge vor uns haben; doch waren sie bei mehreren Analysen ziemlich constant und ergaben: 79.10; 79.33 und 79.30 pCt. Ag. 15.84; 16.05 und 15.93 pCt. P_2O_5 .

Jedenfalls spricht die beträchtliche Menge der Phosphorsäure dafür, dass neben Hydrat ein Phosphat desselben (oder vielleicht des Silberoxyduls?) vorliegt, da die Beimengung von Silberoxydsalz jedenfalls nicht so bedeutend ist. Dieses Product verliert ausser durch Waschen mit Ammoniak auch durch Waschen mit Essigsäure seine Eigenschaft, beim Erhitzen zu verpuffen. Kalte verdünnte Schwefelsäure löst kein Silber auf.

Schweflige Säure. Schon in meiner ersten Notiz habe ich angegeben¹⁾, dass man eine schöne rothe Lösung mittelst sauren schwefligsauren Natrons erhalten kann. Aber auch ein Niederschlag lässt sich so gewinnen; trägt man in eine stark salpetersaure Lösung von Silbernitrat eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Alkali ein, so sammelt sich ein brauner Niederschlag am Boden. Derselbe entsteht jedoch in äusserst geringer Menge; denn man muss eine stark saure Lösung anwenden, damit kein schweflig-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1407.

saures Silber ausfällt; und so wirken viel Oxydationsmittel (Salpetersäure) und viel Reductionsmittel gegen einander.

Der Niederschlag wird mit Alkali sofort tiefschwarz und es entsteht Silberhydrat: daher ist zu vermuthen, dass der braune Körper eine Verbindung des Hydrats mit Schwefelsäure ist, analog der angenommenen Phosphorsäure-Verbindung.

Diese braunrothe Schwefelsäure-Verbindung wird von verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, aber entfärbt Permanganat. Ammoniak scheidet, wie Alkalilauge, Silberhydrat aus. Beim Trocknen erhält es vorübergehend violetten Metallglanz und wird dann zersetzt.

Es ist jedenfalls auffallend, dass ein solcher Körper in stark salpetersaurer Lösung entstehen kann. Kalte verdünnte Salpetersäure löst ihn nicht, beim Erwärmen dagegen leicht.

Ganz verdünnte Salzsäure erzeugt einen schwarzen Körper, der sich in Ammoniak auflöst und wohl kein Silberchlorür, sondern nur von unzersetzter Substanz geschwärztes Chlorsilber ist. Auch manche rothe Lösungen geben mit sehr verdünnter Salzsäure dunkle Fällungen.

Eine andere Versuchsreihe wurde angestellt, um eventuell das Silberchlorür zu erhalten. Man konnte sein Auftreten erwarten, wenn man eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber mit alkalischen Lösungen von Zinnoxidul oder Antimonoxyd zusammenbrachte.

Eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak wird von Alkalilauge nicht gefällt. Es entstanden auch schwarze Körper, welche ausfielen; dieselben enthielten aber kein Chlor, sondern erwiesen sich als Silberhydrat.

Constitution des Hydrats.

Im Vorhergehenden wurde von dem bisher sogenannten Silberoxydul, das sich nunmehr als ein Hydrat des Silbers erwiesen hat, als von einem chemischen Individuum gesprochen; wir müssen jedoch am Schlusse der Frage näher treten, ob es ein solches ist. Für die Auffassung des Körpers als ein bestimmtes Hydrat sprechen folgende Punkte:

1. Die Constanz des gefundenen Wassergehaltes. Es gelang zwar nicht, das Hydrat in dem Zustand der Reinheit zu erhalten, dass es genau 4 pCt. Wasser und 96 pCt. Silber und sonst keine fremden Stoffe enthielte, allein wenn das Silber nur mechanisch Wasser zurückhielte, so wäre doch auch einmal das Auftreten eines höheren Wassergehaltes zu erwarten gewesen.

2. Das Wasser wird durch Säuren und Salzlösungen abgespalten (die trocknen Präparate zischen leicht mit Säuren) und es entsteht gewöhnliches metallisches Silber.

3. Quecksilber amalgamirt nicht und diese Thatsache ist eine wesentliche Stütze für die Auffassung, dass der Körper nicht metallisches Silber ist. Hr. Friedheim¹⁾ will zwar auch diesem Argument keine Beweiskraft zuerkennen, weil er ein Gemenge von Silber mit Magnesia erhalten hat, dem Quecksilber nicht alles Silber zu entziehen im Stande ist. Nun lässt sich eine mechanische Verhinderung der Amalgamation durch wahrscheinlich in beträchtlicher Menge vorhandene Magnesia leicht denken und man kann bei einem solchen Verfahren wohl nicht von »Verunreinigungen des Silbers« sprechen, sondern wohl eher von mit Silber verunreinigter Magnesia. Und ich habe nur behauptet²⁾, »dass Verunreinigungen im Stande wären, die Aufnahme des Silbers zu hindern; und diese Probe auf die Gegenwart von Silber ist zu allen Zeiten als absolut stichhaltig angesehen worden«.

Dass die 4 pCt. Wasser im Silberhydrat die Amalgamation mechanisch hindern sollten, ist wohl kaum anzunehmen und ich kann daher nur nochmals auf meine Ausführungen an genannter Stelle hinweisen.

4. Das Silberhydrat wird weit rascher und leichter von Kaliumpermanganat angegriffen, als metallisches Silber. Um diesen Punkt drehte sich wesentlich Hr. Friedheim's Polemik in seiner letzten Abhandlung³⁾ und ich muss darauf noch kurz eingehen.

Ein frappanter Unterschied im Verhalten beider Stoffe ist gar nicht zu verkennen; Silberhydrat (das frühere Silberoxydul) wird momentan gelöst, metallisches Silber nur langsam unter Schütteln oder Umrühren⁴⁾ mit der Flüssigkeit aufgenommen. Diese Erscheinung hatte ich in meiner zweiten Mittheilung durch die Einwirkung des Luftsauer-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 316.

²⁾ Diese Berichte XX, 3380.

³⁾ Diese Berichte XXI, 307.

⁴⁾ Ich habe seinerzeit das »Umrühren« nur für die Ausführung der maassanalytischen Methode angegeben, wo grössere Mengen zur Reaction kommen; aber auch bei diesen Versuchen blieb beigemengtes metallisches Silber am Boden der Schalen unangegriffen liegen, und wenn man, wie ich angab, sofort mit Ferrosulfatlösung zurücktitrirte, so kann von dem beigementen Metall so gut wie nichts in Lösung gehen, da dasselbe erst bei langem und heftigem Umrühren allmählich angegriffen wird. In diesem Sinne habe ich gesagt, dass »unter den Umständen, unter welchen die Titration des Oxyduls stattfindet, Silber nicht oxydirt wird«. Ebenso ist der seinerzeit besprochene ungenügende Controlversuch nicht, wie Hr. Friedheim meint, bei Gegenwart von nascirendem Sauerstoff angestellt worden, da so lange mit Schwefelsäure gekocht war, bevor Permanganat zugesetzt wurde, bis alles Gas aus der Flüssigkeit entwichen war. Unter diesen Umständen hat eine Entfärbung, wie ich noch behauptete, innerhalb mehrerer Stunden nicht statt.

stoffes zu erklären versucht. Hr. Friedheim's Versuche, welche die Unrichtigkeit dieser Annahme erweisen sollen, sind nun sämmtlich mit Silberspiegeln angestellt, von welchen ich oben gezeigt habe, dass es durchaus nicht sicher ist, ob sie aus Metall oder nicht eher eben aus dem fraglichen Hydrat, wenigstens zum grossen Theil bestehen. Ein einziger Versuch Hr. Friedheim's wurde mit gefällttem schwammförmigem Silber ausgeführt; dabei blieben von 0.4794 g Silber 0.1570 g unangegriffen zurück. Ob auch hier die Lösung durch das Permanganat momentan erfolgte, ist nicht angegeben¹⁾.

Dem Auskochen der Permanganatlösung gegenüber, welche ich zur Verdrängung des Sauerstoffs angewandt hatte, macht Hr. Friedheim geltend, dass sich Lösungen von übermangansaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure beim Kochen zersetzen, unter Abscheidung von Oxyden des Mangans.

Dass dies bei concentrirten Lösungen und Gegenwart vieler Schwefelsäure der Fall ist, ist längst bekannt²⁾; ja dieser Zerfall ist zur Darstellung hydratrischen Mangandioxyds benutzt worden³⁾. Bei verdünnten Lösungen und relativ wenig Schwefelsäure, wie man sie stets zu Titrationsversuchen anwendet, ist dieser Zerfall jedenfalls minimal und konnte auch bei meinen damaligen Versuchen nicht beobachtet werden.

Ich kann übrigens diesem Process für den streitigen Fall gar keinen Werth beilegen, da von einem Zerfall des ganzen angewendeten Permanganats gar keine Rede sein kann. Wenn aber auch eine minimale Menge Uebermangansäure unter Sauerstoffentwicklung zerfällt, so ist doch nicht einzusehen, wie dieser Zerfall eine Lösung des Silbers durch das übrige Permanganat verhindern sollte; viel eher könnte man erwarten, dass der Sauerstoff in statu nascendi Silber lösen würde. Dies ist aber nicht der Fall und ich habe eine Zersetzung, wie gesagt, bei viel Wasser und wenig Schwefelsäure nicht bemerken können. Ich erwähne noch, dass die Probe auf gelöstes Silber natürlich mit Salzsäure vorgenommen wurde, was so selbstverständlich ist, dass ich es nicht ausdrücklich erwähnte; Hr. Friedheim nimmt unbegreiflicher Weise an, ich habe dies nur durch »Ausbleiben der entsprechenden Entfärbung, also durch subjective Wahrnehmung« constatirt!

Somit scheint mir die Unrichtigkeit meiner Erklärung des Verhaltens von metallischem Silber gegen Permanganat noch nicht erwiesen zu sein.

¹⁾ Herrn Friedheim's Ausruf, »nur Zahlen beweisen«, möchte ich in der Modification acceptiren: »nur zweckmässig beobachtete Zahlen beweisen«.

²⁾ Gmelin-Kraut II, 2, 510 (Mitscherlich).

³⁾ Ebenda II, 2, 451.

Ueberblickt man die soeben besprochenen Eigenschaften des Silberhydrats, so wird man geneigt sein, dasselbe für ein chemisches Individuum anzusprechen, da die wesentlichsten der seinerzeit zusammengestellten Kriterien (diese Berichte XX, 1458) erfüllt sind. Man kann sich den Körper dann $\text{Ag}_4\left\langle\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\right\rangle$ constituirt denken und ihn in Parallele zu dem kürzlich von B. Franke¹⁾ dargestellten $\text{P}_4\left\langle\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\right\rangle$ bringen. Dieser ist ebenfalls früher für ein Phosphoroxyd P_4O gehalten worden, so dass eine Analogie nicht zu verkennen ist.

Andererseits erinnern die Beziehungen zwischen den rothen Lösungen und den schwarzen Körpern an die Eigenschaften der Colloidsubstanzen, wie denn schon Muthmann²⁾ in den rothen Lösungen colloidales Silber vermuthet hat. Die leichte Ausscheidung der schwarzen Körper aus denselben würde sich so gut erklären, wie denn in den meisten Fällen der Bildung von Silberhydrat vorher das Auftreten einer rothen Lösung beobachtet werden kann. Alle solche Flüssigkeiten oxydiren sich andererseits beim Stehen an der Luft vollständig unter Bildung von Oxydsalz und ohne Erzeugung eines Niederschlages; am raschesten oxydiren sich rothe Lösungen, welche in auffallendem Lichte grünlich erscheinen, also den fluorescirenden Lösungen ähnlich sind; diese scheinen schon in Zersetzung begriffen zu sein, und aus ihnen scheidet sich meist vor der Entfärbung etwas Metall ab.

Eine Entscheidung, ob man berechtigt ist, die rothen Lösungen zu den Colloiderscheinungen zu zählen, lässt sich aus dem bisher vorliegenden Material noch nicht treffen. Ich schliesse hiermit meine Untersuchungen über diesen Gegenstand ab und kann nur den Wunsch aussprechen, es möge ein anderer der Fachgenossen das Thema einer weiteren vorurtheilsfreien Bearbeitung unterwerfen.

Vielleicht wird ihm, aufbauend auf den von mir gegebenen Anhaltspunkten die Auffindung einer Methode gelingen, welche die absolute Reindarstellung des Hydrats gestattet und seine Sonderexistenz noch fester begründet. Nachdem man durch meine Versuche neuerdings wieder auf diese Frage aufmerksam geworden ist, wird vielleicht einmal der Zufall auf ein Reductionsmittel führen, das den schwarzen Körper liefert, und dann leicht und völlig entfernt werden kann, was bei Weinsäure und phosphoriger Säure nicht der Fall ist, ohne dass zugleich partielle Zersetzung eintritt.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 1887, 341.

²⁾ Diese Berichte XX, 983.

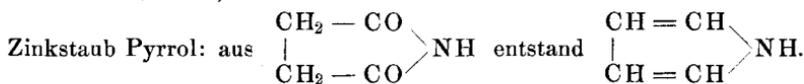
Oder ein weiteres Studium der rothen Lösungen wird zu einer festeren Begründung der Auffassung der geschilderten Vorgänge als Colloïdalererscheinungen führen. Jedenfalls wird man es bei diesen un-
gemein diffcilen Körper schwieriger finden, positive Resultate zu er-
langen, als lediglich die vorhandenen Beobachtungen einer Kritik zu
unterziehen. Mir wird es genügen, wenn ich zur Lösung der ange-
regten Fragen Einiges beigetragen habe.

429. M. Le Blanc: Ein Beitrag zur Kenntniss des Isochinolins und seiner Derivate.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Das Studium über die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs der Methylengruppe der Homo-*o*-Phtalsäure resp. deren Imids durch den Propylrest und Brom, das ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Dr. Gabriel unternommen hatte, hat mich zu den gewünschten und erwarteten Substitutionsproducten geführt. (Siehe meine Inaugural-Dissertation, Berlin, 3. Juli 1888.) Bei Gelegenheit dieser Arbeit glückte es mir, eine neue Darstellungsart des Isochinolins zu finden.

Bell (diese Berichte XIII, 877) und Bernthsen (diese Berichte XIII, 1047) erhielten durch Destillation von Succinimid mit



Es schien nicht ausgeschlossen, dass aus dem Homo-*o*-Phtalimid, das sich von Succinimid in Bezug auf seine Constitution nicht unterscheidet — es enthält nur statt einer CH₂ Gruppe die Gruppe C₆H₄ — durch gleiche Behandlung ebenfalls eine Base entstände. Dieselbe müsste, da, wie man annehmen durfte, die Phenylengruppe einer Veränderung nicht unterworfen werden würde und das eine an dieselbe anliegende Kohlenstoffatom in Folge dessen seine doppelte Bindung nur am Stickstoff vollziehen könnte, das Isochinolin darstellen. Aus

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \end{array} \rangle \text{NH} \text{ sollte entstehen } \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} \end{array} \rangle \text{N}.$$

Dies ist in der That der Fall.

Erhitzt man ein Gemisch von Homo-*o*-Phtalimid mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome bei dunkler Rothgluth (am besten geschieht dies