

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

143. Bulletin of the United States Geological Survey, No. 243, 257, 262. Washington 1905.
208. Wissenschaftliche und Industrielle Berichte von Roure-Bertrand fils. 2. Serie, No. 2. Evreux, October 1905.
741. Bunge, N. Cursus der chemischen Technologie (in russischer Sprache). Kiew 1905.
845. Walcott, C. D. Water Supply and Irrigation Paper of the Department of the Interior (U. St. Geological Survey) No. 119—122, 124, 126, 128, 132. Washington 1905.
848. Hise, C. R. van. A treatise on metamorphism. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 47). Washington 1904.
1813. Aschan, O. Chemie der alicyclischen Verbindungen. Braunschweig 1905.
1814. Rutherford, E. Radio-Activity. Cambridge 1905.

Der Vorsitzende:
J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

Mittheilungen.

667. H. C. Biddle: Die Umwandlung von Formhydroxamsäure in Knallsäure; Erwiderung an Hrn. L. Wöhler.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Im Heft 6 des laufenden Jahrganges dieser Berichte, S. 1353, hat Hr. Wöhler eine Untersuchung über die Molekulargrösse der Knallsäure veröffentlicht und dabei mitgetheilt, dass seine Versuche, Knallsilber nach der von mir vor einiger Zeit angegebenen Methode¹⁾ zu erhalten, missglückt seien. Er schreibt dieses Misslingen einer nicht genügend genauen Beschreibung der Versuchsbedingungen meinerseits zu.

Da indessen diese Reaction unter den von mir angegebenen Bedingungen wiederholt mit gutem Erfolge durchgeführt worden ist, so kann meiner Ansicht nach kein Zweifel über das Resultat walten, wenn man nur die Bedingungen genau innehält.

In meiner Anweisung zur Darstellung des Knallsilbers schrieb ich wie folgt:

¹⁾ Ann. d. Chem., 310, 19.

»Behandelt man reines Acetylformylchloridoxim oder das mit Carbonat gewaschene und von Aether befreite Rohproduct mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 3—4 Molekülen Silbernitrat, so tritt in der Kälte langsam Umsetzung in Knallsilber, Chlorsilber und Essigsäure ein; die Umsetzung ist erst nach 24 Stunden vollständig, was leicht durch das Verschwinden des blausäureähnlichen Geruches erkannt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich wiederholt mit siedendem Wasser digerirt; hierbei geht Knallsilber in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen in prächtigen Nadeln von den wohlbekanntem hochexplosiven Eigenschaften ab.«

Merkwürdiger Weise vernachlässigt Wöhler meine Angabe, dass die Umsetzung in Knallsilber langsam vor sich gehe, völlig; anstatt 24 Stunden bis zu ihrer Vollendung verstreichen zu lassen, digerirt er das Acetylformylchloridoxim nur fünf Stunden mit Silbernitratlösung.

Ich möchte ferner Hrn. Wöhler darauf hinweisen, dass Knallsilber in Wasser etwas löslich ist und daher die Verwendung eines Uebermaasses von siedendem Wasser beim Digeriren des Niederschlages leicht dazu führen kann, das Knallsilber zu übersehen.

Bei der Einwirkung des Silbernitrats auf Formylchloridoxim muss man selbstverständlich darauf achten, dass die Bereitung des Chlorids richtig vollzogen wird, damit man mit reinen Körpern arbeitet und nicht Zersetzungsproducte in Arbeit nimmt. Bei der unzersetzten Substanz vollzieht sich die Bildung des Knallsilbers mit der gleichen Leichtigkeit, wenn man reines Chlorid, das Rohproduct oder seine ätherische Lösung benutzt.

Nachdem das Reactionsproduct 24 Stunden stehen geblieben ist, lassen sich vor der weiteren Reinigung gewöhnlich die Nadeln des Knallsilbers deutlich wahrnehmen, vermischt mit Chlorsilber. Um es zu wiederholen: der glückliche Verlauf des Versuches hängt völlig von einer sorgsam und genauen Durchführung der Operationen ab, unter Einhaltung der Bedingungen, die ich zuvor angegeben habe.

Univ. von Californien. Calif. 14. Sept. 1905.