

# Über trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren

von

J. Kachler,

mitgetheilt von Ad. Lieben.<sup>1</sup>

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1891.)

Über den im Titel bezeichneten Gegenstand liegen in der chemischen Literatur nur sehr spärliche Angaben vor, die sich meist darauf beschränken, zu constatiren, dass beim Glühen von Silbersalzen metallisches Silber rein oder gemischt mit etwas Kohle zurückbleibt. So ziemlich die einzige Angabe, die in der Richtung, in der sich die folgenden Versuche bewegen, Interesse bietet, stammt aus dem Jahre 1809 und rührt von Chenevix<sup>2</sup> her, welcher angibt, dass essigsäures Silber bei der trockenen Destillation Gasarten (Kohlensäure und Kohlenwasserstoff), höchst reine und concentrirte Essigsäure, kein geistiges neutrales Destillat und als Rückstand 60·51% baumförmiges Silber neben 3·18% Kohle liefert. Auch Liebig und Redtenbacher<sup>3</sup> erwähnen, dass beim Erhitzen von essigsäurem Silber Essigsäure weggeht.

Tilley<sup>4</sup> gibt an, dass önanthylsäures Silber bei der trockenen Destillation ein Öl und einen festen Körper liefert, die beide

---

<sup>1</sup> Die hier mitgetheilte Arbeit ist nach dem allzu früh erfolgten Tode des als Mensch wie als Fachmann ausgezeichneten Verfassers unvollendet zurückgeblieben und von mir mit Hilfe der vorgefundenen Notizen, die sich freilich fast ausschliesslich auf die im Laufe der Untersuchung ausgeführten Wägungen bezogen, zusammengestellt worden. Lieben.

<sup>2</sup> Gilbert's Annalen der Physik, 32, S. 156.

<sup>3</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, 38, S. 113.

<sup>4</sup> Ebenda, 39, S. 166.

keine sauren Eigenschaften besitzen. Der feste Körper kann aus heissem Alkohol in schönen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Endlich, obgleich nicht streng hierher gehörig, mag noch erwähnt werden, dass es vom ameisensauren Silber, ebenso wie vom ameisensauren Quecksilber bekannt ist, dass diese Salze beim Kochen mit Wasser Metall abscheiden, während Ameisensäure und Kohlensäure zugleich sich bilden.

Die nachstehende Untersuchung zeigt, dass die Reaction, die bisher nur vereinzelt an Essigsäure beobachtet worden ist, dass nämlich beim Erhitzen ihres trockenen Silbersalzes freie Essigsäure abdestillirt, ziemlich allgemein für flüchtige Säuren gilt, und dass sie glatter verläuft als man wohl zu erwarten geneigt wäre. Der Wasserstoff, der für die Reconstituierung der Säure erforderlich ist, wird nicht etwa durch Feuchtigkeit geliefert, sondern stammt von zersetzten Salz molekülen, deren Sauerstoff als Kohlensäure und deren Kohlenstoff theils als Kohlensäure, theils als Kohle zur Ausscheidung kommt. Die folgende Gleichung gibt einen sehr angenäherten Ausdruck für die trockene Destillation der Silbersalze fetter Säuren:



Die Gleichung würde vielleicht noch schärfer zutreffen, wenn die in der Reaction ausgeschiedene Kohle wirklich chemisch reiner Kohlenstoff wäre, was jedoch kaum sehr wahrscheinlich ist. Leider ist dieser Punkt in Folge des plötzlichen Abbruches der Untersuchung nicht völlig aufgeklärt worden.

Für folgende Säuren ist der Nachweis, dass sie beim Erhitzen ihrer getrockneten Silbersalze (in einigen Fällen unter vermindertem Druck) abdestilliren, qualitativ erbracht worden:

Essigsäure, Isovaleriansäure, Norm. Capronsäure, Önanthylsäure, Palmitinsäure, Milchsäure, Oxyisobuttersäure, Phenyllessigsäure, Benzoësäure.

Bei den vier erstgenannten Säuren wurde die Zersetzung auch quantitativ verfolgt.

Ausserdem wurde für Ameisensäure die Zersetzung des Silbersalzes beim Kochen mit Wasser untersucht und analog der bei den Silbersalzen anderer Säuren durch trockene Destillation

bewirkten gefunden. Auch für essigsäures Silber wurde die Zersetzung in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur von etwa  $240^{\circ}$  untersucht und beobachtet, dass sie ähnlich wie bei der trockenen Destillation verläuft. Ob sie völlig gleich ist oder, wie es wahrscheinlich ist, doch in etwas veränderter Weise sich vollzieht, ist nicht mit voller Sicherheit festgestellt worden.

### Essigsäures Silber.

Ein Vorversuch mit 14 g Silberacetat zeigte, dass beim Erhitzen Kohlensäure entweicht und ein farbloses stechend sauer riechendes Destillat in der Menge von etwa 4 g erhalten wird, während ein Rückstand bleibt, der zu  $97.7\%$  aus Silber, zu  $2.3\%$  aus Kohle besteht. Das saure Destillat bestand aus reiner Essigsäure, die den corrigirten Siedepunkte  $117.5^{\circ}$ — $118.2^{\circ}$  zeigte und mit kohlen-säurem Silber behandelt reines Silberacetat lieferte, von dem zwei successive auskrystallisirte Fractionen analysirt wurden.

Für den nächsten Versuch wurde ein Apparat benützt, der mit kleinen Variationen auch für die meisten späteren Versuche in Anwendung kam und aus folgenden Theilen zusammengesetzt war. Die zur trockenen Destillation bestimmte gewogene Menge Silberacetat befand sich in einem Kölbchen, das im Ölbade oder Metallbade erhitzt wurde und mit einem gewogenen U-Rohr zum Auffangen der abdestillirenden Essigsäure in Verbindung stand. Daran schloss sich ein mit titrirtem Barytwasser gefüllter gewogener Absorptionsapparat, der den kleinen Rest nicht condensirter Essigsäure, sowie die Kohlensäure aufnehmen sollte und an den ein gewogenes Chlorcalciumrohr befestigt war, um das aus dem Barytwasser durch den Gasstrom fortgeführte Wasser zurückzuhalten. Endlich folgte noch ein gewogener Kaliapparat, der mit einem angesetzten Röhrchen mit festem Ätzkali versehen war, um die letzten Spuren Kohlensäure zurückzuhalten, die etwa der Absorption durch Barytwasser entgangen sein konnten. Durch den ganzen Apparat konnte entweder gegen Ende oder während der ganzen Dauer der trockenen Destillation ein Luftstrom geleitet werden, der wohlgetrocknet dem Kölbchen mit Silberacetat zugeführt wurde.

Die Zersetzung des essigsauren Silbers vollzog sich zwischen  $220^{\circ}$  und  $240^{\circ}$ , doch wurde zuletzt die Temperatur bis  $300^{\circ}$  gesteigert.

- I.  $3\cdot619\text{ g}$  bei  $100^{\circ}$  getrocknetes essigsaures Silber liessen, in obigem Apparat der trockenen Destillation unterworfen,  $0\cdot9215\text{ g}$  reine Essigsäure (die Titration gab mit der directen Wägung übereinstimmende Resultate) abdestilliren, wozu noch  $0\cdot06547\text{ g}$  hinzuzurechnen sind, die vom vorgeschlagenen Barytwasser aufgenommen worden waren, also in Summe  $0\cdot98697\text{ g}$  oder  $27\cdot27\%$  Essigsäure. Ausserdem wurden  $0\cdot14816\text{ g}$  Kohlensäure aufgefangen, d. i.  $4\cdot09\%$ .

Es hinterblieb ein Destillationsrückstand, der  $2\cdot382\text{ g}$ , d. i.  $65\cdot82\%$  ausmachte und der aus  $2\cdot3382\text{ g}$  Silber ( $64\cdot61\%$ ) und  $0\cdot0438\text{ g}$  Kohle ( $1\cdot21\%$ ) bestand.

- II.  $2\cdot4335\text{ g}$  bei  $100^{\circ}$  getrocknetes Silberacetat lieferten bei der trockenen Destillation im obigen Apparat  $0\cdot6044\text{ g}$  durch directe Wägung gefundene<sup>1</sup> und  $0\cdot0243\text{ g}$  in Barytwasser aufgefangene, in Summe  $0\cdot6287\text{ g}$ , d. i.  $25\cdot83\%$  Essigsäure.

Ausserdem wurden  $0\cdot2006\text{ g}$ , d. i.  $8\cdot24\%$  Kohlensäure aufgefangen, während ein Destillationsrückstand von  $1\cdot588\text{ g}$ , bei  $110^{\circ}$  getrocknet, d. i.  $65\cdot25\%$  (aus Silber und Kohle bestehend) hinterblieb.

- III. Diesmal und in einigen folgenden Versuchen wurde in der Hoffnung, vielleicht für den ausgeschiedenen Kohlenstoff richtigere Zahlen zu erhalten, die trockene Destillation des Silberacetats in einem Kohlensäurestrom statt im Luftstrom vorgenommen, wobei natürlich auf die Bestimmung der durch den Zersetzungsprocess entstandenen Kohlensäure verzichtet werden musste.

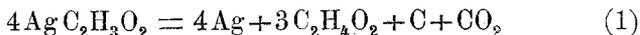
$2\cdot984\text{ g}$  Silberacetat lieferten  $0\cdot7488\text{ g}$ , d. i.  $25\cdot1\%$  Essigsäure (durch Auffangen in Kalilauge und Titriren bestimmt), ferner  $1\cdot93\text{ g}$ , d. i.  $64\cdot68\%$  Silber und  $0\cdot054\text{ g}$ , d. i.  $1\cdot81\%$  Kohle.

---

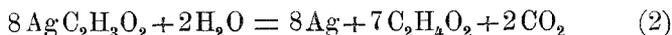
<sup>1</sup> Durch Titration wurde noch etwas mehr, nämlich  $0\cdot64388\text{ g}$  gefunden. Möglicherweise ist der Essigsäure etwas Anhydrid beigemischt (?). Für die weitere Rechnung wurde die durch Wägung gefundene Zahl zu Grunde gelegt.

- IV. 1·776 *g* Silberacetat, wie im vorstehenden Versuch der trockenen Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, gaben 0·4427 *g*, d. i. 24·93% durch Titriren bestimmte Essigsäure, ferner 1·146 *g*, d. i. 64·53% Silber und 0·034 *g*, d. i. 1·91% Kohle.
- V. 3 *g* Silberacetat, im Kohlensäurestrom trocken destillirt, gaben 0·7813 *g*, d. i. 26·04% durch Titriren bestimmte Essigsäure, ferner 1·9854 *g*, d. i. 66·18% eines aus Silber und Kohle bestehenden Destillationsrückstandes.
- VI. 3·5085 *g* Silberacetat, im Kohlensäurestrom trocken destillirt, gaben 0·8288 *g*, d. i. 23·62% durch Titriren bestimmte Essigsäure, ferner 2·3255 *g*, d. i. 66·28% eines aus Silber und Kohle bestehenden Destillationsrückstandes.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf die Zersetzung des essigsäuren Silbers durch Erhitzen mit Wasser. Eine Temperatur von 200° hat sich dabei als unzureichend für eine vollständige Zersetzung erwiesen; vielmehr muss für diesen Zweck auf etwa 230—240° erhitzt werden, also auf dieselbe Temperatur, bei der die Zersetzung des essigsäuren Silbers auch ohne Wasser vor sich geht. Gleichwohl scheint im Vergleich zur trockenen Destillation die Gegenwart des Wassers insofern einen Unterschied zu begründen, als neben den Hauptspaltungsproducten, Silber, Essigsäure und Kohlensäure, die in beiden Fällen auftreten, im letzteren Falle die Ausscheidung von Kohle nicht beobachtet wurde, während sie bei der trockenen Destillation, wenn auch nur in kleiner Menge, stets statthat. Lässt man diesen Unterschied als wesentlich gelten, so könnte die Zersetzung, die bei der trockenen Destillation sehr annähernd durch die Gleichung



ausgedrückt wird, bei Gegenwart von Wasser vielleicht durch die Gleichung



wiedergegeben werden.

Noch ist zu beachten, dass beim Erhitzen des Silberacetats mit Wasser auf 230—240° die zugeschmolzenen Glasröhren leicht bersten.

- VII. 0·672 *g* Silberacetat mit 1·02 *g* Wasser im zugeschmolzenen Rohr durch vier Stunden auf 228° erhitzt, gaben Kohlensäure, die beim Öffnen entwich, ferner nach Zusatz von Wasser und Abfiltriren 0·426 *g*, d. i. 63·39% Silber und 0·1671 *g*, d. i. 24·87% Essigsäure, die im Filtrat vom Silber durch Titiren mit Kalilauge bestimmt wurde. Das Filtrat enthielt übrigens noch Spuren von Silber.
- VIII. 0·8118 *g* Silberacetat wurden mit etwa 2 *g* Wasser durch 3½ Stunden im Rohr auf 240° erhitzt. Das Rohr wurde unter titirtem Barytwasser geöffnet, die Flüssigkeit vom Silber und Bariumcarbonat abfiltrirt und zur Bestimmung der Essigsäure titirt. Darauf wurde das Bariumcarbonat des Niederschlages in verdünnter Salzsäure gelöst und als Bariumsulfat bestimmt. Gefunden: 0·0342 *g*, d. i. 4·21% Kohlensäure und 0·1839 *g*, d. i. 22·65% Essigsäure.
- IX. 1·8745 *g* Silberacetat wurden in einem Kөлbchen im Metallbade (die Temperatur ist in Kachler's Notizen nicht angegeben) erhitzt, während ein Wasserdampfstrom durchgeleitet wurde. Der austretende Wasserdampf, sowie die Zersetzungsproducte (Kohlensäure und Essigsäure) wurden in ein Kөлbchen mit Barytwasser, dann durch einen Kühler und wieder durch Barytwasser geleitet. Gefunden: 0·1524 *g*, d. i. 8·13% Kohlensäure und 0·6036 *g*, d. i. 32·20% Essigsäure.

Die folgende Zusammenstellung gestattet, die erhaltenen Resultate mit den nach Gleichung (1) oder (2) berechneten zu vergleichen.

100 Theile Silberacetat lieferten bei der trockenen Destillation:

	Berechnet nach Gleichung (1)	Gefunden	
		I.	II.
Essigsäure . . . . .	26·95	27·27	25·83
Kohlensäure . . . . .	6·59	4·09	8·24
Silber . . . . .	64·67	64·61	65·25
Kohle . . . . .	1·79	1·21	
	66·46		

Bei der trockenen Destillation im Kohlensäurestrom:

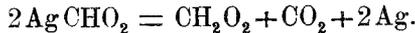
	Gefunden			
	III.	IV.	V.	VI.
Essigsäure.....	25·10	24·93	26·04	23·62
Silber.....	64·68	64·53	66·18	66·28
Kohle .....	1·81	1·91		

100 Theile Silberacetat lieferten beim starken Erhitzen mit Wasser in Röhren oder im Wasserdampf:

	Berechnet nach Gleichung		Gefunden		
	(1)	(2)	VII.	VIII.	IX.
Essigsäure .....	26·95	31·44	24·87	22·65	32·20
Kohlensäure .....	6·59	6·59	—	4·21	8·13
Silber .....	64·67	64·67	63·39	—	—

### Ameisensaures Silber.

Bei diesem Salz wurde nur die Zersetzung beim Erhitzen mit Wasser untersucht und gefunden, dass sie ganz im Sinne der für die trockene Destillation von Silbersalzen Eingangs aufgestellten allgemeinen Gleichung verläuft.



- I. 2·2495 g Silberformiat (durch Fällung bereitet) wurden durch sechsständiges Kochen mit Wasser am Rückflusskühler zersetzt. Darauf wurde von dem ausgeschiedenen Silber abfiltrirt, dieses gewogen und im Filtrat die Ameisensäure durch Titiren bestimmt. Gefunden: 1·581 g Silber und 0·29693 g Ameisensäure.
- II. 6·143 g Silberformiat wurden behufs Bestimmung der Kohlensäure durch Kochen mit Wasser in einem Kölbchen zersetzt, das mit dem gelegentlich der trockenen Destillation des Silberacetates beschriebenen Apparat in Verbindung stand und durch das ein Luftstrom geleitet werden konnte. Gefunden: 0·8488 g Kohlensäure.

Demnach lieferten 100 Theile ameisenensaures Silber bei der Zersetzung durch Kochen mit Wasser:

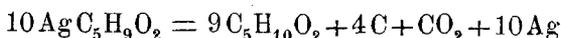
	Gefunden		Berechnet nach der Gleichung
	I.	II.	
Ameisensäure . . . . .	13·2	—	15·03
Kohlensäure . . . . .	—	13·82	14·38
Silber . . . . .	70·28	—	70·59.

### Isovaleriansaures Silber.

Das Silbersalz wurde aus von Kahlbaum bezogener gewöhnlicher Valeriansäure durch Überführung in Ammonsalz und Fällung mit Silbernitrat dargestellt. 15 g davon lieferten bei der trockenen Destillation, wobei das Salz schmilzt, 6 g eines gelblich gefärbten Destillates, während zugleich Kohlensäure entwich und ein aus Silber und Kohle bestehender Rückstand hinterblieb.

Das Destillat bestand aus reiner Isovaleriansäure, denn es ging bei neuerlicher Destillation fast vollständig zwischen 174° und 177° (uncorr.) über, und 0·4432 g eines daraus dargestellten, im Vacuum getrockneten Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·2284 g, d. i. 51·53% Silber. Silbervalerat enthält 51·67% Silber.

Vergleicht man die nach der Zersetzungsgleichung



aus 100 Theilen valeriansauren Silbers gebildete Menge Valeriansäure mit der experimentell erhaltenen Ausbeute, so ergibt sich:

	Gefunden	Berechnet
Valeriansäure . . . . .	40	43·92.

### Normal-capronsaures Silber.

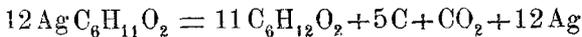
Das Salz wurde aus gährungsapronsaurem Ammon durch Fällung mit Silbernitrat dargestellt.

- I. 15 g Silbercapronat gaben unter Schmelzen bei der trockenen Destillation 6 g Destillat unter gleichzeitiger Kohlensäureentwicklung. Das Destillat war reine Capronsäure, die bei 202—206° (uncorr.) übergang und die ein Silbersalz lieferte, von dem 0·265 g beim Glühen 0·128 g, d. i. 48·3% Silber

hinterliessen, während sich für capronsäures Silber 48·43% Silber berechnen.

- II. 2·5149 *g* Silbercapronat wurden mit Anwendung des beim Silberacetat beschriebenen Apparates der trockenen Destillation unterworfen, die hauptsächlich zwischen 210° und 230° vor sich ging. Erhalten 1·0847 *g* Capronsäure, 0·0942 *g* Kohlensäure und 1·3335 *g* eines aus Silber und Kohle bestehenden Rückstandes.

Vergleicht man für 100 Theile capronsäures Silber die erhaltenen Resultate mit den nach der Gleichung



berechneten, so findet man:

	Gefunden		Berechnet nach der Gleichung
	I.	II. <sup>1</sup>	
Capronsäure . . . . .	40·0	43·13	47·68
Kohlensäure . . . . .	—	3·74	1·64
Silber } . . . . .	—	53·02	50·67.
Kohle }	—		

### Önanthylsäures Silber.

Aus von Kahlbaum bezogener Säure wie die vorhergehenden Silbersalze dargestellt.

- I. 1·8832 *g* Silbersalz gaben bei der trockenen Destillation, die sich zwischen 210° und 280°, am reichlichsten bei circa 250° vollzog, 0·7521 *g* in einem *U*-Rohr aufgefangener Önanthylsäure, wozu noch 0·0845 *g* hinzuzurechnen sind, die im Destillationsrückstand von Silber und Kohle zurückblieben und durch Titriren bestimmt wurden.<sup>2</sup> Die ent-

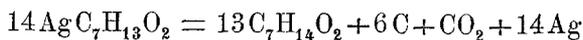
<sup>1</sup> Die für Capronsäure etwas zu niedrig, dagegen für den Destillationsrückstand (Silber und Kohle) zu hoch gefundene Zahl ist vielleicht durch die plausible Annahme zu erklären, dass die entstandene Capronsäure nicht vollständig übergetrieben worden sein mag, daher sie das Gewicht des Rückstandes vermehrte, während zu wenig Capronsäure gefunden wurde. A. Lieben.

<sup>2</sup> Es wäre noch eine weitere Correctur für die kleine Menge Önanthylsäure anzubringen, die mit der Kohlensäure dem Kaliapparat zugeführt wurde, doch habe ich aus den vorgefundenen Notizen die Höhe dieser Correctur nicht entnehmen können. A. Lieben.

wickelte Kohlensäure wurde durch Auffangen in Kalilauge und Ausfällung mit Chlorbarium bestimmt, wobei eine Correctur für die in der Lauge schon enthaltene Kohlensäure angebracht wurde. Gefunden: 0·0341 *g* Kohlensäure. Der Destillationsrückstand, nachdem er durch Ausziehen mit Alkohol von anhängender Önanthylsäure befreit worden war, wog 0·9557 *g* und hinterliess nach Behandlung mit Salpetersäure 0·0858 *g* Kohle.

- II. 3·6889 *g* Silbersalz lieferten bei der trockenen Destillation 1·6995 *g* direct aufgefangener Önanthylsäure. Dazu kommen noch 0·0801 *g* Säure, die mit der zugleich entwickelten Kohlensäure in den Kaliapparat gelangten und nach Ausfällung der Kohlensäure durch Titiren bestimmt wurden, ferner 0·0348 *g* Önanthylsäure, die im Destillationsrückstand verblieben und titirt wurden. Weiter wurden 0·1355 *g* Kohlensäure und 1·8095 *g* Rückstand, aus Silber und Kohle bestehend, gefunden.

Vergleicht man für 100 Theile önanthylsaurer Silber die erhaltenen Resultate mit den nach der Gleichung



berechneten, so ergibt sich:

	Gefunden		Berechnet nach der Gleichung
	I.	II.	
Önanthylsäure . . . . .	44·42	49·18	50·93
Kohlensäure . . . . .	1·81	3·67	1·33
Silber . . . . .	—		45·57
Kohle . . . . .	4·55	49·05	2·17
	} 50·75		} 47·74

Diese Resultate stehen mit den in der Einleitung citirten Angaben Tilley's nicht in Übereinstimmung.

Palmitinsaures Silber. Aus Palmitinsäure, die von Kahlbaum bezogen war und bei 61°1 schmolz, wurde durch Auflösen in ammoniakalischem Wasser, dann Ausfällung mit Silbernitrat palmitinsaures Silber dargestellt. 10 *g* des reinen Silbersalzes wurden im luftverdünnten Raum bei einem Druck von 430 *mm* der trockenen Destillation unterworfen. Das erhaltene feste braune Destillat wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bis es

nur mehr schwach gefärbt war. Es zeigte dann, nach Trocknen im Vacuum, einen Schmelzpunkt von  $61^\circ$  und darf wohl als reine Palmitinsäure betrachtet werden.

Milchsaures Silber. Dasselbe wurde durch Sättigen von in Wasser gelöster Milchsäure mit kohlenurem Silber in der Wärme bereitet. Das lufttrockene Salz entspricht der Zusammensetzung  $\text{AgC}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und verliert sein Krystallwasser beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure. Die Krystallwasserbestimmung ergab:

1.  $3\cdot6785\text{ g}$  lufttrockenes Salz verlor im Vacuum  $0\cdot1586\text{ g}$  Wasser.
2.  $0\cdot935\text{ g}$  Salz verloren  $0\cdot0412\text{ g}$  Wasser.
3.  $9\cdot2841\text{ g}$  Salz verloren  $0\cdot4023\text{ g}$  Wasser.

Demnach für 100 Theile lufttrockenes Salz:

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	3.	$\text{AgC}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Krystallwasser . . . . .	4·31	4·41	4·33	4·37.

Diese Resultate stehen mit der verbreiteten Angabe, dass lufttrockenes milchsaures Silber ein Molekül Krystallwasser enthält,<sup>1</sup> in Widerspruch, dagegen in Übereinstimmung mit der Angabe von Klimenko.<sup>2</sup>

Der trockenen Destillation unter verringertem Druck unterworfen, schmolz das milchsaure Silber bei  $140^\circ$  zu einer metallisch aussehenden, röthlich-violett gefärbten Flüssigkeit, die bald zu schäumen begann und bei  $170\text{--}180^\circ$  destillirte; bei  $225^\circ$  war der Rückstand, der keineswegs bloss aus Silber bestand, trocken. Kohlensäureentwicklung wurde constatirt. Das Destillat war eine dicke Flüssigkeit, die wohl aus Milchsäure und deren durch Destillation entstehenden Derivaten bestehen mochte.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engelhardt und Maddrell, Ann. der Chem. und Pharm., 63, S. 90.

<sup>2</sup> Jahrb. der russ. chem. Gesellschaft, 12, S. 97.

<sup>3</sup> Es befinden sich unter Kachler's Notizen wohl einige quantitative Angaben über die Mengen des Destillates, des Rückstandes und der Kohlensäure, doch ist die Untersuchung offenbar nicht abgeschlossen und ist die chemische Beschaffenheit des Destillates wie des Rückstandes nicht näher geprüft worden, daher auch den erhaltenen Zahlen wenig Bedeutung zukommt.

$\alpha$ -Oxyisobuttersaures Silber. Die  $\alpha$ -Oxybuttersäure wurde aus Bromisobuttersäure durch Einwirkung rauchender Salpetersäure dargestellt. Das Silbersalz bestand aus grossen blätterigen Krystallen, die bei der Dosirung des Silbers stimmende Zahlen lieferten und die bei der trockenen Destillation ein rasch erstarrendes Destillat von  $\alpha$ -Oxybuttersäure gaben.

Phenyllessigsäures Silber. Die trockene Destillation des Silbersalzes wurde im Vacuum bei 53 *mm* Druck vorgenommen. Das Salz schmilzt zu einer grünlichen Flüssigkeit und liefert ein sofort erstarrendes Destillat, welches, durch Umkrystallisiren gereinigt und von etwas braunrothem Harz befreit, glänzende Blättchen von reiner Phenyllessigsäure gab, die bei 75—76° schmolz.

Benzoësaures Silber. Der trockenen Destillation unterworfen, gibt das Silbersalz beim Schmelzen Dämpfe, die ein Sublimat von feinen Krystallblättchen liefern; später geht ein öliges Destillat über. Zugleich entwickelt sich Kohlensäure.

Das gesammte Destillat wurde mit verdünntem Ammoniak und Äther geschüttelt. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde durch Salzsäure Benzoësäure ausgefällt, die nach Umkrystallisiren aus Wasser den charakteristischen Schmelzpunkt 120 bis 121° zeigte.

Die ätherische Lösung liess beim Abdunsten Benzolgeruch wahrnehmen und hinterliess eine gelbliche krystallinische Substanz, die in Wasser kaum, dagegen in Alkohol oder Äther leicht löslich war und vielleicht unreines Benzophenon sein mochte.

---