

Über weißes und gelbes lävulinsaures Silber

von

Margarete Furcht und Adolf Lieben.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1909.)

Um die Übersicht zu erleichtern, ist die vorliegende Abhandlung in die folgenden 17 Abschnitte geteilt:

1. Einleitung.
2. Darstellung von weißem Silbersalz.
3. Darstellung von gelbem Silbersalz.
4. Verhalten des weißen Silbersalzes zu Wasser.
5. Verhalten des gelben Silbersalzes zu Wasser.
6. Einwirkung von Tierkohle auf gelbe Silbersalzlösung.
7. Einwirkung von Silberoxyd neben Wasser auf lävulin-saures Silber.
8. Einfluß zugefügter Lävulinsäure auf die Zersetzung des Silbersalzes durch Wasser.
9. Flüchtigtes riechendes Öl durch Kochen von Lävulin-säurelösung mit Silberoxyd.
10. Trockene Destillation des lävulinsäuren Silbers.
11. Einfluß des Lichtes auf lävulinsaures Silber.
12. Notizen über Lävulinsäure sowie Baryum-, Mercuri-salz und Methylester der Lävulinsäure.
13. Löslichkeit von weißem und von gelbem Silbersalz in Wasser.
14. Über die Natur des gelben Silbersalzes.
15. Die im gelben Silbersalz enthaltene Verunreinigung.
16. Der chemische Prozeß bei der Zersetzung des lävulin-säuren Silbers durch Wasser unter Einfluß von Wärme oder Licht.
17. Ergebnisse der Untersuchung.

1. Einleitung.

Das wohlkrystallisierte weiße Silbersalz der Lävulinsäure ist zuerst von Tollens, dem Entdecker der Lävulinsäure (aus Kohlenhydraten), der auch zur Kenntnis dieser Säure am meisten beigetragen hat, als ein besonders charakteristisches Salz¹ beschrieben worden und ist wohl in Händen aller Forscher gewesen, die sich mit Studien über Lävulinsäure beschäftigt haben. Grote und Tollens erwähnen, daß es beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird. Diese Angabe dürfte sich wohl nur auf kurzes Kochen beziehen, denn, wie später dargelegt wird, haben wir gefunden, daß das Silbersalz zwar nur langsam, aber bei hinreichend langem Kochen sogar vollständig zerlegt wird.

Außer dem hübsch krystallisierten weißen Silbersalz wird in der Literatur auch ein in gelben Warzen sich abscheidendes Silbersalz erwähnt, das zuerst Bente² mit Anwendung einer aus Caragheenmoos oder aus Papier oder aus Holz gewonnenen Lävulinsäure dargestellt hat und in dem er zunächst ein isomeres Salz vermutete. Auch Grote, Kehrer und Tollens³ haben zuweilen »schmutzige, wenig erfreuliche Abscheidungen« oder haarförmig gebogene mikroskopische Krystalle und daraus zusammengesetzte Warzen statt der sechsseitigen Tafeln des lävulinsäuren Silbers beobachtet. Doch lassen sich, wie sie übereinstimmend mit Bente⁴ fanden, diese so verschieden vom schönen weißen Silbersalz aussehenden gelben Warzen durch Behandlung mit Tierkohle in die gewöhnlichen Krystalle des weißen Silbersalzes überführen. Sie schließen daraus, daß das verschiedene Aussehen nur durch Spuren von Verunreinigungen hervorgerufen ist, und schreiben die Bildung der gebogenen Nadeln und gelben Warzen der Verwendung nicht genug gereinigter Lävulinsäure zu.

¹ Grote und Tollens, Ber. der Deutschen chem. Ges., 6, 1390 (1873), ferner Liebig's Annalen, 175, 181, 190 (1875).

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 8, 416 (1875).

³ Liebig's Annalen, 206, 217 (1881).

⁴ Ber. der Deutschen chem. Ges., 9, 1157 (1876).

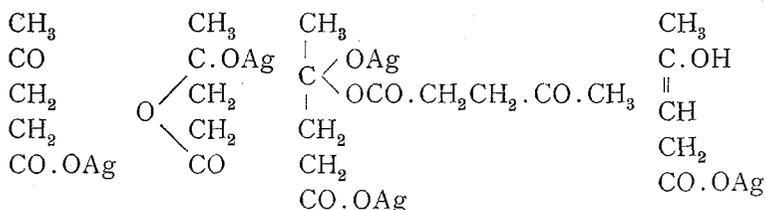
Dieses in gekrümmten gelben Nadelchen oder gelben Krystallwarzen auftretende Silbersalz, das bisher nicht näher untersucht worden ist, wird in der vorliegenden Abhandlung und in deren Titel als gelbes Silbersalz bezeichnet. Der charakteristischste und wichtigste Unterschied im Vergleich zum weißen Salze liegt übrigens, wie wir fanden, nicht in der Farbe, auch nicht im Habitus der Krystalle, sondern in der zirka doppelt so großen Zersetzlichkeit, welche das gelbe Salz beim Kochen mit Wasser im Vergleich zum weißen, gut krystallisierten Salz, aufweist. Die Farbe schwankt von Hellgelb bis Dunkelrotgelb, ja es gelingt unter besonderen Umständen, das Salz sogar weiß zu erhalten, aber die gebogenen Nadelchen und insbesondere die größere Zersetzlichkeit unterscheiden das Salz dennoch vom normalen weißen Silbersalz. Die Bezeichnung »gelbes Salz« ist sonach nicht ganz zutreffend, wurde aber hier beibehalten, weil es fast immer mit dieser Farbe auftritt.

Unsere Untersuchung hat ferner ergeben, daß die Bildung des gelben Silbersalzes nicht wesentlich durch Unreinheit der verwendeten Lävulinsäure bedingt ist, sondern daß man mit derselben reinen Lävulinsäure, die man mit Wasser und Silberoxyd erwärmt, nach Belieben wohlkrystallisiertes weißes oder in gekrümmten Nadeln oder Warzen sich abscheidendes gelbes Silbersalz bereiten kann. Nur das Verhältnis von Silberoxyd zu Lävulinsäure und die Dauer des Erhitzens ist dafür maßgebend.

Was die Zusammensetzung der beiden Salze anlangt, so entspricht die des schön krystallisierten weißen Salzes im vakuumtrockenen Zustand stets der Formel $\text{AgC}_5\text{H}_7\text{O}_3$; die des in verschiedenen Darstellungen erhaltenen oder sukzessive in Fraktionen auskrystallisierten gelben Salzes kann eben dieselbe sein oder sich in engen Grenzen davon entfernen, so daß z. B. 48 bis 48·6% statt theoretisch 48·4% Silber (im Durchschnitt etwas zu wenig Silber) gefunden wurde.

Diese kleinen Abweichungen vertragen sich ebensogut mit der Annahme, daß das gelbe Salz zwar etwas verunreinigt, aber im wesentlichen mit dem weißen Salz identisch, als auch mit der, daß es damit isomer sei. Die Leichtigkeit, mit der weißes Silbersalz in gelbes und andererseits durch Anwendung

von Tierkohle gelbes (übrigens unter großem Verlust) in weißes verwandelt werden kann, spricht für die Identität, doch ist dann schwer zu begreifen, daß eine der Menge nach nur geringe Verunreinigung die Zersetzlichkeit des gelben Salzes in so hohem Maße steigern kann, als man an ihm im Vergleich zum weißen Salz beobachtet. Die größere Zersetzlichkeit des gelben kann durch Annahme einer Isomerie der beiden Salze leichter erklärt werden und die Isomerie könnte derart sein, daß sie mit der Überführbarkeit des einen Salzes in das andere nicht im Widerspruch stünde. Dies würde z. B. von Salzen gelten, wie sie etwa durch folgende Formeln ausgedrückt würden:



2. Darstellung von weißem Silbersalz.

1. Die vorteilhafteste Methode dürfte die schon von Tollens¹ angegebene sein, zunächst aus Lävulinsäure und Zinkoxyd in Gegenwart von wenig Wasser das Zinksalz darzustellen, es aus Alkohol umzukrystallisieren, dann aus wässriger Lösung durch Zusatz von Silbernitrat das schwerlösliche lävulinsäure Silber auszufällen. Da das so gewonnene Silbersalz in feiner Verteilung ausfällt und da wir gefunden haben, daß solches wie auch fein verriebenes Salz durch Erhitzen mit Wasser unter sonst gleichen Umständen stärker zersetzt wird als derb krystallisiertes, so empfehlen wir das durch Fällung gewonnene Salz aus Wasser umzukrystallisieren. Da nicht nur das gelbe, sondern auch das weiße Salz durch Kochen mit Wasser Zersetzung erleidet, muß das Umkrystallisieren mit einiger Vorsicht vorgenommen werden. Am besten ist es, das Salz in siedendes Wasser einzutragen und nicht

¹ Grote und Tollens, *Liebig's Annalen*, 175, 190; Grote, Kehler und Tollens, *Liebig's Annalen*, 206, 217.

länger als etwa 5 Minuten das Kochen fortzusetzen, dann abzufiltrieren und von heiß auf kalt krystallisieren lassen. Aus der Mutterlauge kann durch Abdunsten im Vakuum noch Salz gewonnen werden.

2. Eine zweite empfehlenswerte Methode zur Darstellung von weißem Silbersalz besteht darin, in eine siedende Lösung von Lävulinsäure ein Quantum aus einer gewogenen Menge Silbernitrat durch Fällung gewonnenes, gut gewaschenes Silberoxyd einzutragen, welches Quantum kleiner sein muß als die der angewandten Lävulinsäure äquivalente Menge. Dieses Verfahren ist deshalb geboten, weil überschüssiges Silberoxyd auf lävulinsaures Silber einen stark zersetzenden Einfluß übt, außerdem weißes Salz in gelbes verwandelt. Die Wassermenge, die zur Lösung der Lävulinsäure benützt wird, soll ungefähr das Zweihundertfache des darzustellenden Silbersalzes betragen. Man erreicht dadurch, daß, wie später dargetan wird, die beim Kochen von lävulinsaurem Silber mit Wasser unvermeidliche Zersetzung möglichst eingeschränkt wird.

Nach eingetragener Silberoxyd wird das Kochen nur möglichst kurze Zeit noch fortgesetzt (damit das Silberoxyd in Lösung geht), die heiße Flüssigkeit filtriert und das Filtrat im Vakuum abgedunstet.

3. Aus Lävulinsäuremethylester durch Verseifen mit Kalkmilch (im Wasserbad), Beseitigung des überschüssigen Kalkes durch Kohlensäure und Fällung der filtrierten Calciumsalzlösung mit Silbernitrat das lävulinsäure Silber darzustellen, ist ein Verfahren, das wir gelegentlich angewendet haben, weil es den Vorteil bietet, von einem ganz reinen, konstant siedenden Präparat auszugehen, dürfte aber wegen Umständlichkeit wohl nur ausnahmsweise zur Anwendung kommen.

4. Wie schon erwähnt, kann weißes lävulinsaures Silber auch aus gelbem Silbersalz durch Behandlung mit Tierkohle ohne Schwierigkeit dargestellt werden, doch ist diese Bereitungsweise durchaus nicht empfehlenswert. Schon die Darstellung des gelben Silbersalzes aus Lävulinsäure und Silberoxyd ist mit großen Verlusten verbunden und die Überführung des gelben Salzes in weißes mittels Tierkohle gibt zu weiteren beträchtlichen Verlusten Anlaß. Will man dennoch diese Operation

vornehmen, so empfiehlt es sich, die konzentrierte Lösung des gelben Silbersalzes zusammen mit Tierkohle durch etwa 15 Minuten auf 70° zu erwärmen, dann über Nacht stehen zu lassen, die entfärbte Lösung abzufiltrieren und durch Verdunsten im Vakuum die weißen Krystalle aus dem Filtrat zu gewinnen.

Noch sei erwähnt, daß es keinen besonderen Vorteil bietet, daß insbesondere kein stabileres weißes Silbersalz erhalten wird, wenn man die weiße käufliche Lävulinsäure, die zur Bereitung des weißen Silbersalzes dienen soll, vorher der Destillation im Vakuum unterwirft.

Das weiße Silbersalz läßt sich aus siedendem Wasser (wenn man die Dauer der Erhitzung möglichst einschränkt) mit nur geringem, durch Zersetzung bedingten Verlust umkrystallisieren, ohne dadurch seine weiße Farbe und den Grad seiner Stabilität zu verlieren.

3. Darstellung von gelbem Silbersalz.

Ganz dieselbe Lävulinsäure und dasselbe Silberoxyd, die zur Bereitung von weißem Silbersalz dienen, liefern in gekrümmten Nadelchen krystallisierendes gelbes Silbersalz, wenn das Kochen der Lävulinsäurelösung mit Silberoxyd längere Zeit fortgesetzt und besonders wenn ein relativer Überschuß von Silberoxyd dabei verwendet wird. Man verwendet etwa $1\frac{1}{8}$ Äquivalente Silberoxyd auf 1 Äquivalent Lävulinsäure oder auf 10 g Lävulinsäure die aus 20 g Silbernitrat ausgefällte und gut gewaschene Menge Silberoxyd. Diese Mengen werden mit zirka 600 g Wasser durch 6 Stunden gekocht. Dabei tritt ein ziemlich starker, angenehmer Geruch auf, es bildet sich reichlich metallisches Silber (zum geringen Teil in kolloidalem Zustand), freie Lävulinsäure, etwas Kohlensäure und Spuren einer öligen Substanz.¹ Man filtriert dann die siedend heiße Lösung ab und erhält durch Erkalten des Filtrates Krystallwarzen von gelbem Silbersalz, das bald heller, bald dunkler

¹ Dieselben Erscheinungen, wenn auch in viel geringerem Maße, treten natürlich auch bei der besprochenen Bereitung des weißen Silbersalzes aus Lävulinsäure und Silberoxyd auf.

gelb gefärbt auftritt. Die Mutterlauge wird unter neuerlichem Zusatz von Silberoxyd weitere 6 Stunden gekocht und liefert nach Abfiltrieren und Erkalten eine zweite Fraktion von gelbem Salze, der man, in gleicher Weise fortarbeitend, noch weitere Fraktionen folgen läßt. Die späteren Fraktionen pflegen dunkler gefärbt zu sein als die ersten.

Die Bildung eines anderen Silbersalzes als lävulinsaures Silber haben wir auch bei Prüfung der letzten Mutterlauge nicht nachweisen können.

Besonders wichtig und charakteristisch für lävulinsaures Silber ist sein im folgenden zu besprechendes Verhalten zu Wasser, wobei der Unterschied zwischen weißem und gelbem Salz stark hervortritt.

4. Verhalten des weißen Silbersalzes zu Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur übt Wasser keine merkliche Einwirkung aus; man erhält farblose Lösungen.

Beim Erhitzen tritt um so stärkere Einwirkung ein, je höher die Temperatur ist und je länger die Erhitzung dauert. Dabei wird, wie früher erwähnt, metallisches Silber und freie Lävulinsäure abgeschieden, während zugleich ein starker Geruch und etwas Kohlensäure auftritt. Die meisten Versuche, die in großer Zahl besonders zur Ermittlung des Zersetzlichkeitsgrades eines bestimmten weißen oder gelben Silbersalzes angestellt worden sind, wurden bei zirka 100° ausgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß selbst kleine Temperaturunterschiede in der Nähe von 100° einen sehr merklichen Einfluß auf den Grad der Zersetzung üben. Wir haben deshalb die Anwendung des sonst so bequemen Erlenmeyer'schen Luftbades, dessen wir uns in unseren älteren Versuchen zur Erhitzung von zugeschmolzenen, horizontal liegenden Glasröhren, in denen lävulinsaures Silber mit Wasser eingeschlossen war, bedient haben, aufgegeben und statt des Luftbades Wasserbäder verwendet, in denen zugleich vier zugeschmolzene Röhren, horizontal, parallel liegend, nicht auf dem Boden ruhend, ganz von siedendem Wasser umgeben, erhitzt werden konnten. Erst auf

diese Weise gelang es, bei Anwendung desselben Verhältnisses der Wasser- zur Salzmenge bei derselben Salzpartie wenigstens annähernd konstante Zersetzungsergebnisse zu erreichen. Daß sie nicht ganz konstant sind, ergibt sich nicht nur aus den Schwankungen des Luftdruckes, von dem der Siedepunkt des Wassers abhängt, sondern als Folge von allerlei anderen noch zu erwähnenden Umständen, die außer der Temperatur und der Dauer des Erhitzens den Grad der Zersetzung beeinflussen.

Die horizontalen Wasserbäder wurden je durch mehrere Gasflammen geheizt und waren mit einem gut passenden Deckel versehen, der in einem Tubus einen Rückflußkühler trug.

In den zugeschmolzenen Röhren befand sich eine gewogene, im Vakuum getrocknete Menge lävulinsaures Silber, die mit einer bestimmten Menge Wasser erhitzt und dadurch teilweise zersetzt wurde. Nach Beendigung der Erhitzung wurde zur Untersuchung des Röhreninhaltes folgendes Verfahren eingeschlagen. Der herausgegossene Röhreninhalt wurde nach Ausspülen der Röhre mit heißem Wasser vom ausgeschiedenen metallischen Silber abfiltriert und letzteres mit siedendem Wasser gewaschen, um alles anhängende lävulinsäure Silber in Lösung zu bringen. Das ausgewaschene Silber wurde dann in Salpetersäure gelöst und seine Menge entweder quantitativ als Chlorsilber oder meist volumetrisch nach Volhard mittels Rhodan ammonium bestimmt. Das Filtrat vom metallischen Silber enthielt frei gewordene Lävulinsäure, deren Menge mittels titrierter Natronlauge unter Anwendung von Lackmuspapier als Indikator ermittelt werden konnte, ferner unzersetztes lävulinsaures Silber, dessen Menge nach Ansäuern mit Salpetersäure mittels Rhodan ammonium nach Volhard bestimmt wurde.

Einige Zersetzlichkeitsbestimmungen von weißem Silbersalz seien als Beispiele hier angeführt.

Weißes Silbersalz, aus Zinksalz durch Fällung bereitet, dann aus heißem Wasser umkrystallisiert und in schönen, nur leicht grau (von einer Spur ausgeschiedenen metallischen Silbers) gefärbten Nadeln erhalten. Zwei Proben dieses Salzes wurden in zugeschmolzenen Röhren, die horizontal im selben Wasserbad lagen, ohne Unterbrechung durch 24 Stunden mit der zirka zwanzigfachen Menge Wassers erhitzt.

1·0094 g im Vakuum getrockneten Salzes lieferten nach der Erhitzung ein Filtrat, das laut Titration mit Natronlauge 0·08958 g freie Lävulinsäure und laut Titration nach Volhard mit Rhodanammonium 0·785961 g lävulinsaures Silber enthielt. Das durch die Erhitzung im Rohr ausgeschiedene metallische Silber, in Salpetersäure gelöst und mit Rhodanammonium titriert, entsprach 0·224247 g lävulinsaurem Silber. Demnach zersetztes lävulinsaures Silber 0·224247 g, d. i. 22·22%, unzerstet gebliebenes Salz 0·785961 g, d. i. 77·86%,
 100·08.

Die beiden voneinander unabhängigen Silberbestimmungen bestätigen sich, wie ersichtlich, gegenseitig.

Dem zersetzten lävulinsauren Silber, dessen Silber durch die Erhitzung ausgeschieden worden ist, entsprechen 0·11672 g Lävulinsäure; davon wurde aber nur ein Teil, nämlich 0·08958 g, d. i. 76·75%, als freie Säure im Filtrat vom Silber gefunden; der Rest ist zersetzt worden und hat Kohlensäure, ferner die stark riechende Substanz geliefert, deren Bildung bei der Bereitung des gelben Silbersalzes durch Erhitzen von Silberoxyd mit Lävulinsäurelösung erwähnt worden ist. In der Tat wird beim Erhitzen von weißem oder gelbem Silbersalz mit Wasser jedesmal der starke Geruch und die Bildung von etwas Kohlensäure beobachtet.

Die vorstehend erhaltenen Resultate der Zersetzlichkeitsbestimmung durch 24stündiges Erhitzen im Wasserbad von zirka 1 g weißem Silbersalz mit 20 cm^3 Wasser sind in die folgende Tabelle aufgenommen und sind die in ganz gleicher Weise erhaltenen Resultate einer Reihe von Zersetzlichkeitsbestimmungen angeschlossen, die teils mit demselben Salz, teils mit den Produkten anderer Bereitungen vorgenommen wurden, wobei stets zirka 1 g weißes Silbersalz mit 20 cm^3 Wasser durch 24 Stunden im zugeschmolzenen, horizontal im Wasserbad liegenden Glasrohr erhitzt wurde.

	Zersetztes Salz	Unzersetztes Salz	Lävulinsäure
	in Prozenten des ursprünglichen Salzes		
Vorstehendes Silbersalz	22·22	77·86	76·75
Dasselbe Salz, im selben Wasserbad zugleich erhitzt . . .	22·23	77·94	77·58
Dasselbe, zu anderen Zeiten erhitzt	22·35	77·47	75·09
	22·64	77·01	76·56
	19·38	81·92	—
Dasselbe, nachdem es nochmals umkrystallisiert worden . . .	18·99	80·38	82·35
Silbersalz, durch Fällung aus Ammonsalz bereitet und mit Tierkohle umkrystallisiert ..	19·84	79·91	—
Anderes Silbersalz	21·14	78·14	—
Anderes Silbersalz	20·71	79·19	—

Die in der Kolonne »Lävulinsäure« verzeichneten Zahlen drücken aus, wie viel Prozente von der im zersetzten Teile des Silbersalzes enthaltenen Lävulinsäure im Filtrat vom ausgeschiedenen Silber als freie Säure durch Titration gefunden wurden.

Aus einer sehr großen Anzahl solcher an weißem wie gelbem Salz durchgeführten Bestimmungen der frei gewordenen Säure hat sich ergeben, daß ungefähr 80% der im zersetzten Teile des Silbersalzes enthaltenen Lävulinsäure nach 24stündigem Erhitzen im Wasserbade mit der 20fachen Wassermenge als freie Säure wieder gefunden werden, während zirka 20% davon einer Zersetzung unterliegen.

Erhitzt man weißes Silbersalz mit Wasser auf höhere Temperatur als 100°, so tritt dieselbe Zersetzung in stärkerem Maß und kürzerer Zeit ein, wie aus folgendem Versuch zu entnehmen ist. 0·895g im Vakuum getrocknetes weißes Silbersalz

mit 50 cm^3 Wasser in ein schwer schmelzbares Glasrohr eingeschmolzen, wurden durch 54 Stunden im Luftbad, horizontal liegend, auf 120° erhitzt.

Die Temperaturbestimmung ist hier wie überhaupt bei Luftbädern, wofern nicht besondere Kautelen angewendet werden, sehr ungenau und mag bei dieser Gelegenheit erwähnt werden, daß wir bei Anwendung des Wasserbades stets eine viel stärkere Zersetzung beobachtet haben, als wenn derselbe Versuch im Erlenmeyer'schen Luftbad angestellt wurde, obgleich ein in das horizontale Eisenrohr eingeführtes Thermometer 100° zeigte.

Nach Öffnen des zugeschmolzenen Rohres wurde sein Inhalt vollständig herausgespült, zur besseren Abscheidung des metallischen Silbers mit Natriumnitrat versetzt und der Niederschlag auch weiterhin unter Zusatz von Natriumnitrat ausgewaschen. Der gesamte Silberniederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und lieferte 0·2787 g AgCl, entsprechend 0·4334 g lävulinsaurem Silber, die durch ihre Zersetzung beim Erhitzen den Silberniederschlag geliefert hatten. Im Filtrat vom metallischen Silber wurde durch Titration 0·1718 g frei gewordene Lävulinsäure und nach Ansäuern mit Salpetersäure und Fällung mit Salzsäure 0·2908 g AgCl, entsprechend 0·4523 g lävulinsaurem Silber gefunden. Es sind also 48·42% des mit Wasser erhitzten Salzes zersetzt worden, während 50·54% desselben unzersetzt im Filtrat gefunden worden sind. Die 0·4334 g zersetztes Silbersalz entsprechen 0·2256 g Lävulinsäure, von der im Filtrat nur 0·1718 g, d. i. 76·15% als freie Säure aufgefunden, der Rest zersetzt worden ist.

Die Resultate sind, insofern hier mit der 56fachen Wassermenge und durch 54 Stunden erhitzt wurde, nicht ganz vergleichbar mit den in der obigen Tabelle verzeichneten Versuchen, bei denen das Salz mit der 20fachen Wassermenge durch 24 Stunden im Wasserbad erhitzt wurde. Doch kann trotzdem das Ergebnis, daß bei höherer Temperatur stärkere Zersetzung eintritt, nicht in Zweifel gezogen werden.

Was die Erhitzungsdauer betrifft, so dürfte man wohl erwarten, daß bei längerer Dauer des Erhitzens die Zersetzung weiterschreiten würde, doch drängt sich die Frage auf, ob die

Zersetzung nur bis zu einer gewissen Grenze zunehmen würde oder ob vollständige Zersetzung erreicht werden könne, ferner ob die Zersetzung ungefähr der Erhitzungsdauer proportional wachsen würde oder nicht. Diese Fragen finden gelegentlich der Einwirkung von Wasser auf gelbes Salz ihre Beantwortung und sei hier darauf verwiesen.

Es wurde schon weiter oben erwähnt, daß außer der Dauer des Erhitzens und der Temperatur noch andere Umstände auf die dabei statthabende Zersetzung Einfluß nehmen. Hierher gehört der Zustand der feinen oder nicht feinen Verteilung, in der das Silbersalz der Einwirkung des Wassers ausgesetzt ist. Als Beleg für den Einfluß dieses Unterschiedes seien die folgenden zwei Versuche angeführt:

1. 1·0083 g weißes Silbersalz, das aus einer Lösung von lävulinsaurem Zink durch Silbernitrat ausgefällt, aber nicht umkrystallisiert, sondern nur abgepreßt und gewaschen worden war, sich daher in ziemlich fein verteiltem Zustand befand, wurde mit 20 cm^3 Wasser im horizontalen zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad durch 24 Stunden erhitzt. Die Untersuchung ergab 29·95% zersetztes und 69·24% unzersetztes Silbersalz. Dem zersetzten Salz entspricht 0·1572 g Lävulinsäure, wovon 0·1195 g, d. i. 76·02% im Filtrat als freie Säure gefunden wurde.

0·9933 g desselben, aber umkrystallisierten und dadurch in größeren Krystallen erhaltenen Salzes mit 20 cm^3 Wasser wie oben durch 24 Stunden erhitzt, ergaben 20·11% zersetztes und 79·06% unzersetztes Salz. Die im Filtrat als freie Säure gefundene Lävulinsäure betrug 78·26% der aus dem zersetzten Salz berechneten.

2. 0·7665 g eines hübsch krystallisierten weißen Silber-salzes, mit 15 cm^3 Wasser durch 24 Stunden im Rohr im Wasserbad erhitzt, lieferten 23·63% zersetztes und 75·62% unzersetztes Silbersalz.

0·6473 g desselben, aber fein verriebenen weißen Salzes, mit 13 cm^3 Wasser durch 24 Stunden erhitzt, ergaben 28·95% zersetztes und 70·77% unzersetztes Salz.

Ergänzend muß zu diesen Versuchen bemerkt werden, daß bei dem Verhältnis 1 Teil Salz auf 20 Teile Wasser das Wasser

zur vollständigen Lösung des Salzes auch bei Siedehitze nicht ausreicht.

Einen weiteren erheblichen Einfluß auf den Verlauf der Zersetzung übt der Umstand, ob das mit Silbersalz und Wasser beschickte zugeschmolzene Rohr in horizontaler Lage wie in den bisher angeführten Versuchen oder in vertikaler Stellung im Wasserbad erhitzt wird. Die darauf bezüglichen Versuche wurden mit gelbem Silbersalz ausgeführt und werden daher dort besprochen werden. Doch ist es sehr wahrscheinlich, daß die dort konstatierte stärkere Zersetzung im horizontalen Rohr auch für weißes Silbersalz gilt, weshalb auch an dieser Stelle die Aufmerksamkeit darauf gelenkt wird.

Interessant scheint uns auch die Beobachtung, daß bei demselben Verhältnis von Salz zu Wasser und bei Anwendung desselben Salzes die Zersetzung im horizontal liegenden Glasrohr stärker ist, als wenn die Erhitzung in einem zugeschmolzenen Glaskolben vorgenommen wird, obgleich in beiden Fällen Kolben wie Rohr ganz vom siedenden Wasser umgeben waren. Für das Verständnis dieser auffallenden Tatsache bieten sich zwei Erklärungen dar. Erstens ist im Rundkolben das Salz mehr gehäuft und bietet dem Wasser eine kleinere Berührungsfläche dar, als wenn es ausgebreitet im Rohr der Wirkung des Wassers ausgesetzt ist; zweitens steht die Salzlösung mit einer größeren Glasfläche im Rohr in Berührung als im Kolben und dieser Umstand scheint die Zersetzung des Salzes zu befördern. Es ist wahrscheinlich, daß beide Umstände im gleichen Sinne zusammenwirken.

Folgende Versuche zeigen, daß die Zersetzung im horizontal liegenden Rohr stärker ist als unter sonst ganz gleichen Umständen im zugeschmolzenen Glaskolben. Dabei wurde dasselbe weiße Silbersalz verwendet und stets im Wasserbad (der Kolben samt Hals ganz im Wasserbad untergetaucht) durch 24 Stunden erhitzt.

	Verhältnis von 1 Salz zu Wasser	Zersetztes Salz	Unzersetztes Salz
		in Prozenten des ursprünglichen Salzes	
{ Rohr.....	20 cm^3	22·64	76·48
{ Kolben.....	20	18·30	80·33
{ Rohr ¹	200	18·81	80·78
{ Kolben.....	200	10·67	88·53
{ Rohr ²	400	22·91	76·87
{ Kolben.....	400	6·01	93·82
Kolben.....	1000	1·46	96·99

Aus der vorstehenden Tabelle ist zweierlei zu entnehmen: erstens, daß sowohl beim Verhältnis von 1 Salz auf 20 Wasser als auch bei den Verhältnissen von 1 zu 200 oder zu 400 Wasser immer die Zersetzung im Rohr größer ist als im Kolben, und zwar ist die Differenz um so größer, je mehr Wasser auf 1 g Salz zugesetzt worden ist; zweitens, daß bei den Versuchen im Kolben die Zersetzung um so geringer wird, je größer die Wassermenge ist, die man auf dieselbe Menge Salz (1 g) zur Wirkung gebracht hat, während auffallenderweise bei den Versuchen im Rohre diese Regelmäßigkeit nicht in Evidenz tritt. Auch weitere Versuche, die besonders anzuführen wohl nicht nötig ist, haben diesen seltsamen Widerspruch zwischen den im Rohr und im Kolben ausgeführten Versuchen bestätigt.

Im Anschluß an diese Versuche mag schon hier erwähnt werden, daß die stärkere Zersetzung im Rohr relativ zum Kolben sowie die mit steigender Wassermenge abnehmende Zersetzung auch für gelbes Salz in seinem Verhalten zu Wasser beim Erhitzen beobachtet worden sind und daß beim gelben Salz

¹ Es wurden vier zugeschmolzene, horizontal im Wasserbad liegende Rohre zugleich erhitzt, deren jedes $\frac{1}{4}$ g Salz nebst 50 cm^3 Wasser enthielt. Nach der Erhitzung wurde der Inhalt der vier Rohre vereint und untersucht.

² Es wurden vier Rohre erhitzt, deren jedes $\frac{1}{8}$ g Salz und 50 cm^3 Wasser enthielt. Der Inhalt der vier Rohre wurde dann vereint und untersucht.

diese abnehmende Zersetzung nicht nur für die im Kolben, sondern auch für die im Rohr ausgeführten Versuche Geltung hat. Eine Eigentümlichkeit, die beim Erhitzen mit größeren Wassermengen gerade nur bei gelbem und nicht bei weißem Salz in Erscheinung tritt, wird später besprochen werden.

Daß die erhitzte Silbersalzlösung im Rohr (und besonders wenn mehrere Rohre zugleich angewandt werden) eine größere Glasfläche benetzt als im Kolben, war evident, daß aber diese Tatsache mit der stärkeren Zersetzung im Rohr zusammenhängt, bedurfte noch eines Beweises. Wir haben ihn erbracht, indem wir Glassplitter und Scherben aus demselben Glas wie der Kolben (es war Jenenser Glas) in den Kolben brachten, in welchem 1.0036 g des zu den vorstehenden Versuchen verwendeten weißen Silbersalzes mit 200 cm^3 Wasser im Wasserbad durch 24 Stunden erhitzt wurden. Wie die Tabelle zeigt, war beim Erhitzen von 1 g dieses Salzes mit 200 Wasser (ohne eingetragene Glasscherben) 10.67% des Salzes unter Abscheidung des darin enthaltenen metallischen Silbers zersetzt worden. Diesmal bei ziemlich reichlicher Gegenwart von Glassplittern betrug das zersetzte Salz 22.93% , das unzersetzte Salz 76.38% des ursprünglichen Salzes.

Es dürfte sich hier um eine die Zersetzung befördernde Wirkung der Glasfläche auf das in der benetzenden Lösung enthaltene Silbersalz handeln, welche Wirkung mit der Größe der benetzten Glasfläche wächst. Man könnte allerdings auch an eine chemische Wirkung denken, die in der Weise zustande kommen könnte, daß das heiße Wasser aus der Glaswand etwas Alkali auszieht, welches Alkali etwas Silberoxyd aus der Silbersalzlösung ausfällt; das Silberoxyd aber übt, wie später gezeigt wird, eine stark zersetzende Wirkung auf lävulinsaures Silber aus. Versuche, die (hauptsächlich am gelben Salz) sowohl mit Kolben als Röhren aus verschiedenem Material (Jenenser Glas, schwer schmelzbarem böhmischen Glas, leichter schmelzbarem Glas, geschmolzenem Bergkrystall) ausgeführt wurden, zeigten, daß das Gefäßmaterial nur eine untergeordnete Rolle spielt und daß lediglich nur die Größe der benetzten Fläche für die Zersetzung in Betracht kommt. Daraus folgt, daß der chemischen Aktion hier keine

erhebliche Bedeutung zukommt und daß es sich wohl hauptsächlich um eine Flächenwirkung handelt, die mit der Adhäsion in Zusammenhang stehen dürfte. Im Sinne dieser Ausführungen wäre zu erwarten, daß die Zersetzung bei Anwendung eines kurzen Glasrohres geringer sein dürfte als bei Anwendung eines längeren, wenn beide Rohre in horizontaler Lage im Wasserbade durch 24 Stunden bei gleichem Verhältnis von Salz (1 g) zu Wasser (20 cm³) erhitzt werden. Dafür spricht in der Tat der folgende Versuch, der mit demselben aus Zinksalz dargestellten weißen Silbersalz ausgeführt wurde:

Längeres Rohr ¹	20·71 % zersetztes Salz,	79·19 % unzersetztes Salz,
Erheblich kürzeres Rohr . . .	15·87 % zersetztes Salz,	83·59 % unzersetztes Salz.

Wenn gezeigt worden ist, daß die Berührung der eingeschlossenen Salzlösung mit einer größeren Glasfläche die Zersetzung begünstigt, wodurch die stärkere Zersetzung im Rohr als im Kolben, im längeren Rohr als im kürzeren Rohr erklärt werden kann, so schließt dies doch nicht aus, daß, wie schon oben erwähnt, die größere Ausbreitung des Salzes im längeren Glasrohr im Vergleich zur größeren Zusammenballung oder Häufung des Salzes im kürzeren Rohr oder im Kolben gleichfalls, und zwar in demselben Sinne einen Einfluß üben kann. Auch die den Salzteilchen anhängende Luft kann bis zu einem gewissen Grad ein Hindernis für die Benetzung mit Wasser und somit auch für die Zersetzung abgeben. In der Tat wurde in einigen Fällen beobachtet, daß durch kräftiges Schütteln des mit Salz und Wasser beschickten zugeschmolzenen Rohres vor dem Erhitzen und möglichst gleichmäßige Ausbreitung des Salzes wie des Wassers in der ganzen Länge des horizontalen Rohres beim darauffolgenden Erhitzen im Wasserbad eine etwas stärkere Zersetzung herbeigeführt wurde, als bei geringerer Sorgfalt in der Vorbereitung des zu erhitzenden Rohres der Fall war.

¹ Dieses Rohr hatte dieselbe Länge wie die in allen Versuchen angewandten Rohre, die untereinander annähernd gleich lang waren.

Die Zersetzung des Silbersalzes, sei es im Rohre, sei es im Kolben, sei es beim Verhältnis von 1 Salz zu 20 oder von 1 Salz zu 200 Wasser, läßt sich erheblich herabdrücken, wenn man dem Lösungswasser Natriumnitrat zusetzt.

	Verhältnis von 1 Salz zu Wasser	Verhältnis von 1 Salz zu Natrium- nitrat	Zersetztes Salz in Prozenten des ursprüng- lichen Salzes	Unzersetztes Salz
{ Rohr	20 cm^3	0 g	21·14	78·14
	20	4	13·6	86·36
{ Rohr	20	0	20·71	79·19
	200	4	12·91	86·17
	Kolben	200	4	93·06

In diesen Versuchen wurde wie gewöhnlich 24 Stunden im Wasserbad erhitzt.

Die zersetzunghemmende Wirkung des Natriumnitrates legt den Gedanken nahe, daß bei der (ohne Natriumnitrat) eintretenden Zersetzung vielleicht ein Teil des abgeschiedenen Silbers als kolloidales Silber zur Ausscheidung komme und auf die Zersetzung einen fördernden Einfluß übe; durch Gegenwart von Natriumnitrat würde aber das in der Lösung enthaltene kolloidale Silber als pulveriger Niederschlag ausgefällt und seiner die Zersetzung fördernden Wirkung beraubt werden. Obwohl eine solche Erklärung für die Wirkung des salpetersauren Natrons durch später zu besprechende Beobachtungen an gelbem Silbersalz noch gestützt wird, kann man sie doch kaum gelten lassen, denn, während kolloidales Silber die Lösung trüb macht und ihr eine graubraune oder rote Färbung erteilt, ist bei der Zersetzung des weißen Silbersalzes durch Wasser davon nichts wahrzunehmen. Nicht nur ist nach dem 24-stündigen Erhitzen die Lösung klar und farblos, höchstens schwachgelb, sondern, als in einem Versuch das zugeschmolzene Rohr im Laufe der Erhitzung (nach 1, 2, 4 $\frac{1}{2}$, 6 $\frac{1}{2}$. . . Stunden) im ganzen achtmal aus dem Wasserbad gehoben wurde, konnte in keinem Zeitpunkt ein für kolloidales Silber charakteristisches Aussehen des Röhreninhaltes wahrgenommen werden.

Im vorstehenden ist die Wirkung des Wassers auf weißes Silbersalz beim Erhitzen dargelegt und dargetan, daß die Zersetzung nicht nur von der Höhe der Temperatur und der Erhitzungsdauer, sondern noch von vielerlei Umständen beeinflusst wird, so daß sie als eine ziemlich komplizierte Erscheinung sich darstellt. Noch eine wichtige Tatsache verdient hier Erwähnung. Während bei 24stündiger Erhitzung im Wasserbad und dem Verhältnis von 1 Salz auf 20 Wasser zirka 20% des weißen Silbersalzes in metallisches Silber, freie Lävulinsäure, etwas Kohlensäure und wenig einer öligen, stark riechenden Substanz zerlegt werden, bleiben gegen 80% des ursprünglichen Salzes unzersetzt, aber doch keineswegs ganz unverändert. Die erlittene Veränderung wurde ermittelt, indem nach der Erhitzung die heiße Lösung vom metallischen Silber abfiltriert und im Vakuum zur Trockene verdunstet wurde. Die Lösung war gelblich gefärbt und hinterließ auch gelbliche Krystallnadeln mit gekrümmter Spitze. Dieselben wurden zur Beseitigung von anhaftender freier Lävulinsäure entweder mit Wasser oder mit Äther gewaschen, dann im Vakuum getrocknet und der Zersetzlichkeitsbestimmung durch 24stündiges Erhitzen mit der 20fachen Wassermenge im zugeschmolzenen Rohre, das horizontal im Wasserbad lag, unterworfen. In dieser Weise sollte mit viel größerer Sicherheit als durch die etwas veränderte Färbung die Frage entschieden werden, ob das beim Erhitzen unzersetzt gebliebene Salz völlig identisch mit dem ursprünglichen Salz geblieben sei oder im Vergleich damit irgendwelche Änderung erlitten habe. Drei Versuche lieferten folgende Resultate:

		Zersetztes Salz	Unzersetztes Salz
		in Prozenten des der Bestimmung unterworfenen Salzes	
I	{ Weißes Silbersalz	23·62	75·85
	{ Unzersetzt gebliebenes Salz	41·23	58·79
II	{ Anderes weißes Silbersalz	21·54	76·91
	{ Unzersetzt gebliebenes Salz	36·98	61·90

		Zersetztes Salz	Unzersetztes Salz
		in Prozenten des der Bestimmung unterworfenen Salzes	
III	{ Noch anderes weißes Silbersalz.....	20·71	79·19
	{ Unzersetzt gebliebenes Salz	38·67	60·43

Unter »unzersetzt gebliebenes Salz« ist hier das in vorstehend beschriebener Weise aus den mit der 20fachen Wassermenge durch 24 Stunden im Wasserbad erhitzten Salzen I, II und III zurückgewonnene gelbliche Salz zu verstehen, das nun seinerseits wieder einer Zersetzlichkeitsbestimmung unterworfen wurde.

Die Versuche zeigen, daß die aus den drei weißen Silbersalzen von der Zersetzlichkeit 23·62, 21·54, 20·71% nach der Erhitzung zurückgewonnenen gelblichen Salze die Zersetzlichkeit 41·23, 36·98, 38·67%, also eine sehr viel größere Zersetzlichkeit als die ursprünglichen weißen Salze aufweisen. Der unzersetzte Teil des weißen Silbersalzes ist also nicht ganz unverändert geblieben, sondern in das durch seine größere Zersetzlichkeit charakterisierte gelbe Salz übergegangen. Ob diese Umwandlung des weißen Silbersalzes durch 24stündige Erhitzung mit der 20fachen Menge Wasser in gelbes Salz eine vollständige oder nur teilweise ist, bleibt dahingestellt, ebenso wie die schon eingangs angedeutete Frage, ob das gelbe Salz einer von der Lävulinsäure verschiedenen isomeren Säure entspricht oder ob es lävulinsaures Silber ist, das nur infolge einer beigemengten Verunreinigung zersetzlicher geworden ist. Sei dem wie ihm wolle, so kann man aus den Versuchen doch den Schluß ziehen, daß die Umwandlung des weißen Silbersalzes in gelbes nur sehr allmählich und langsam erfolgt, denn wenn sie schon in der ersten Zeit der Erhitzung stattfände, so könnte die Zersetzung nicht 19 bis 23% betragen, sondern müßte nur wenig geringer sein als die des gelben Salzes, welche selten unter 40% und oft noch erheblich höher gefunden wurde. Ja, man könnte sogar auf den Gedanken kommen, daß das weiße Silbersalz als solches sich überhaupt nicht zersetzt

und daß die Zersetzung nur dem gelben Salz eigen ist, das während der Erhitzung allmählich aus dem weißen Salz entsteht.

5. Verhalten des gelben Silbersalzes zu Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur übt Wasser lediglich nur eine lösende Wirkung und wird eine gelbe Lösung erhalten (siehe Löslichkeit, ferner Einfluß des Lichtes).

Beim Erhitzen mit Wasser erweist sich das gelbe Silbersalz als bedeutend zersetzlicher im Vergleich zum weißen Salz. Man beobachtet im siedenden Wasserbad am häufigsten zirka 41% zersetztes Salz nach 24stündigem Erhitzen im horizontal liegenden zugeschmolzenen Rohre mit der 20fachen Wassermenge. Doch ist diese Zersetzungszahl noch weit weniger konstant als die beim weißen Salz, die unter gleichen Umständen etwa zwischen 19 und 23% schwankt. Beim gelben Salz begegnet man gelegentlich Zersetzungszahlen, die zwischen 30 und 40% und andererseits sogar 55% betragen. Die Zersetzungsprodukte sind dieselben wie beim weißen Salz.

Daß bei höherer Temperatur als 100° die Zersetzung noch stärker sein würde als bei 100°, ließ sich voraussehen. Ein ähnlicher Versuch bei 120° im Luftbad, wie er beim weißen Silbersalz ausgeführt wurde, ergab beim gelben Salz, als 0·9703 g mit 52 cm³ Wasser durch 54 Stunden im zugeschmolzenen, horizontal liegenden Rohr erhitzt wurden, daß 87·87% des Salzes unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt wurden und 11·91% der Zersetzung entgangen sind. Von der Lävulinsäure des zersetzten Salzes wurden 81·21% als freie Säure im Filtrat vom abgeschiedenen Silber aufgefunden, während der Rest weiterer Zersetzung anheimfiel. Weißes Silbersalz hatte unter gleichen Umständen 48·4% Zersetzung ergeben.

Der Einfluß der Temperatur auf die Stärke der Zersetzung ergibt sich auch deutlich aus der folgenden Tabelle, in der einige Versuche zusammengefaßt sind, die an demselben gelben Salze durch 24stündiges Erhitzen mit der 20fachen Wassermenge in horizontal liegenden zugeschmolzenen Glasröhren

bei verschiedenen Temperaturen zwischen 93·2 und 104·7° vorgenommen worden sind.

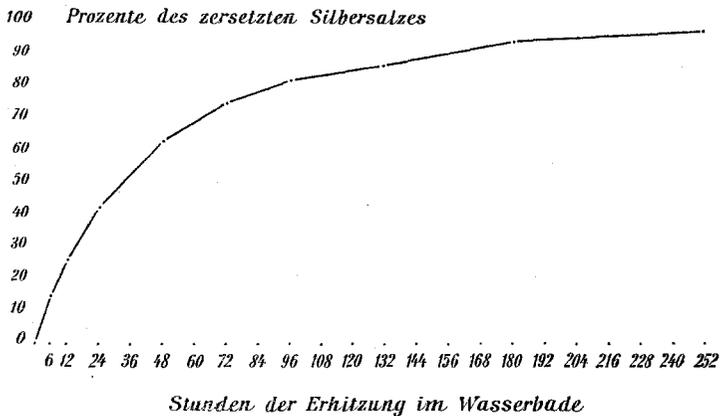
Erhitzt im	Temperatur	Zersetztes Salz	Unzersetztes Salz
		in Prozenten des ursprünglichen Salzes	
Propylalkoholdampf	93·2°	36·28	63·14
		35·70	64·36
Wasserbad	99·7	54·89	43·51
		54·40	45·69
Salzwasserbad	101·7	58·13	40·50
		57·49	41·87
Salzwasserbad	104·7	68·70	30·45
		68·86	30·55

Was den Einfluß der Erhitzungsdauer betrifft, so hat sich herausgestellt, daß beim Erhitzen von je zirka 1g desselben gelben Silbersalzes mit der 20fachen Wassermenge in zugeschmolzenen Glasröhren, die horizontal in siedendem Wasser lagen, die Zersetzung nicht der Erhitzungsdauer proportional, sondern zwar kontinuierlich, aber mit immer abnehmender Geschwindigkeit fortschreitet bis zur vollständigen Zersetzung. Unter Weglassung der Prozentzahlen vom unzersetzten Salz, die zwar immer bestimmt wurden, aber lediglich nur den Wert einer Kontrolle haben, und Weglassung der für die freigewordene Lävulinsäure gefundenen Prozentzahlen, die sich stets in der Nähe von 80% der dem zersetzten Salz entsprechenden Lävulinsäure bewegen, sollen der größeren Übersichtlichkeit wegen im folgenden nur die auf das ursprüngliche Salz bezogenen Prozentzahlen des zersetzten Salzes nebst der zugehörigen Erhitzungsdauer in Stunden angegeben werden. Dreizehn Versuche wurden angestellt.

Erhitzungsdauer	6	12	24	24	48	72	96	96
Zersetzungsprozente	14·9,	24·99,	41·68,	42·25,	63·06,	74·4,	80·66,	81·13
Erhitzungsdauer	130	130	180	180	250	Stunden.		
Zersetzungsprozente	84·12, 88·24, 94·0, 95·97, 99·15 zersetztes Salz von 100 Teilen des erhitzten Salzes.							

Während am Beginn der Erhitzung 6 Stunden genügen, um zirka 15% des Salzes zu zersetzen, bringen nach 72stündiger Erhitzung 24 Stunden weiterer Erhitzung nur mehr zirka 6.5% Zersetzung und nach 180stündiger Erhitzung bringen selbst 70 Stunden weiterer Erhitzung kaum mehr als 4% Zersetzung hervor.

Die Kurve veranschaulicht die Beziehungen zwischen der in Stunden ausgedrückten Erhitzungsdauer und der dadurch hervorgerufenen Zersetzung in Prozenten des mit Wasser erhitzten gelben Silbersalzes.



Was ist nun die Ursache der beständig abnehmenden Geschwindigkeit, mit der bei fortdauernder Erhitzung im Wasserbad die Zersetzung sich vollzieht?

Es dürften hier vor allem zwei Ursachen maßgebend sein. Erstens wird bei fortschreitender Zersetzung die Menge des im zugeschmolzenen Rohre vorhandenen lävulinsäuren Silbers immer geringer, während die Menge des miteingeschlossenen Wassers konstant bleibt. Nun wurde schon bei der Einwirkung von Wasser auf weißes Silbersalz gezeigt, daß die Zersetzung um so schwächer verläuft, je größer die Wassermenge ist, die auf ein gegebenes Quantum Salz einwirkt, und dies gilt für gelbes Silbersalz in noch höherem Maße. Eine zweite Ursache für die Verlangsamung der allmählich fortschreitenden Zersetzung liegt darin, daß zirka 80% der im zersetzten Teile

des Silbersalzes enthaltenen Lävulinsäure in Freiheit gesetzt werden; die freie Lävulinsäure aber übt, wie später anzuführende Versuche zeigen, eine die Zersetzung stark hemmende Wirkung aus.

Daß mit der steigenden Wassermenge, die bei Wasserbadhitze auf gelbes Silbersalz einwirkt, die Zersetzung verringert wird, ergibt sich aus folgenden Versuchen, die in zugeschmolzenen, horizontal im Wasserbad liegenden Röhren ausgeführt wurden bei 24stündigen Erhitzung:

	Verhältnis von 1 Salz zu Wasser	Zersetztes Salz in Prozenten des ursprüng- lichen Salzes	Unzersetztes Salz
{ Gelbes Silbersalz	20 <i>cm</i> ³	44·40	55·83
{ Dasselbe Silbersalz.....	50	33·56	66·38
{ » »	75	25·24	74·97
{ » »	100	20·36	79·16
{ » »	200	16·71	82·11
{ » »	200	16·48	82·64
{ Anderes gelbes Silbersalz ..	20	42·25	56·69
{ » » »	200	7·56	92·24
{ Noch anderes gelb. Silbersalz	20	51·52	47·89
{ » » » »	200	13·38	85·30
{ » » » »	20	49·89	50·02
{ » » » »	200	19·72	82·71
{ » » » »	20	40·73	59·28
{ » » » »	200	13·78	87·15

Ähnlich wie beim weißen Silbersalz die Zersetzung unter sonst gleichen Umständen im Glaskolben schwächer ist als im horizontalen Glasrohr und verstärkt wird, wenn man — etwa durch Eintragen von Glassplittern — die Berührungsfläche von Glas und Silbersalzlösung vergrößert, kann man dieselbe Erscheinung auch beim gelben Silbersalz beobachten:

Dasselbe gelbe Silbersalz	Verhältnis von 1 Salz zu Wasser	Zersetztes Salz	Unzersetztes Salz
		in Prozenten des ursprünglichen Salzes	
Im Rohre	20 <i>cm</i> ³	49·89	50·02
» »	200	19·72	82·71
Im Kolben	200	14·83	85·12
Im Kolben + Glassplitter	200	21·89	77·40

Bemerkenswert ist, daß die zersetzungherabsetzende Wirkung der größeren Wassermenge sehr viel stärker beim gelben als beim weißen Silbersalz sich geltend macht. Darin kann vielleicht die Erklärung der schon erwähnten befremdlichen Beobachtung gefunden werden, daß beim weißen Salze nur bei den Versuchen im Kolben, nicht aber bei denen im horizontalen Rohre, die durch gesteigerte Wassermenge verringerte Zersetzung deutlich hervortrat, während diese Erscheinung beim gelben Salze sowohl bei den Kolben- wie bei den Rohrversuchen in unzweideutigster Weise sich offenbart. Schon bei den Versuchen mit weißem Silbersalz wurde dargelegt, daß die von der Salzlösung benetzte Glasfläche einen die Zersetzung steigenden Einfluß übt und natürlich um so mehr, je größer die Fläche ist, daher die Zersetzung im Glasrohr stets etwas stärker ist als im Kolben. Je verdünnter die Lösung ist, desto größer wird für dieselbe Menge Salz die Berührungsfläche von Glas und Lösung, desto mehr wird also durch die Glasflächenwirkung die Zersetzung befördert, während andererseits mit steigender Verdünnung die Zersetzung herabgesetzt wird. Es machen sich also bei steigender Verdünnung zwei entgegengesetzte Wirkungen geltend. Beim gelben Silbersalz macht sich die Herabsetzung der Zersetzung durch Verdünnung viel stärker geltend als beim weißen, so daß gegenüber dieser starken Wirkung die erheblich schwächere Wirkung der vergrößerten Berührungsfläche von Glas und Lösung selbst bei den Versuchen in Glasröhren nicht in Evidenz tritt. Beim weißen Salze dagegen überwiegt die zersetzungsverringende Wirkung steigender Verdünnung die entgegengesetzte Wirkung der

vergrößerten Glasfläche nur bei den Versuchen im Kolben, während bei den Versuchen in Glasröhren die beiden entgegengesetzten Wirkungen anscheinend sich so weit kompensieren, daß die Verringerung der Zersetzung bei steigender Wassermenge nicht deutlich hervortritt.

Interessant und einigermaßen überraschend ist die folgende Beobachtung, die zugleich einen wesentlichen Unterschied im Verhalten des weißen und des gelben Silbersalzes erkennen läßt. Beim weißen Salze (zumindest bei den im Kolben angestellten Versuchen) hat sich herausgestellt, daß die Zersetzung um so geringer wird, je größer die Wassermenge ist, die man bei 100° auf ein gegebenes Quantum Salz einwirken läßt, und zwar wurde diese Gesetzmäßigkeit von dem Verhältnis 1 Salz auf 20 Wasser bis 1 Salz auf 1000 Wasser experimentell verfolgt und bestätigt befunden. Beim gelben Salz ist der zersetzungsverringende Einfluß der größeren Wassermenge noch bedeutender; er wurde in den vorstehenden zwei Tafeln bis zum Verhältnis von 1 Salz auf 200 Wasser experimentell verfolgt. Als wir aber zu etwas späterer Zeit noch größere Wassermengen als 200 auf gelbes Salz zur Wirkung brachten, indem wir teils im horizontal liegenden Rohre, teils im zugeschmolzenen Kolben genau wie in den vorhergehenden Versuchen durch 24 Stunden im Wasserbad erhitzen, da trat die unerwartete Erscheinung ein, daß schon bei Anwendung von 300, noch mehr bei 400 cm^3 oder noch größerer Wassermenge auf 1g gelbes Silbersalz die Zersetzung wieder in starkem Maße zunahm. Zugleich änderte sich auch das Aussehen des Rohrinhaltes in auffälliger Weise, insofern das ausgeschiedene Silber sich nicht abgesetzt hatte, sondern kolloidal suspendiert war. Die Lösung erschien in durchfallendem Lichte rotgelb, in dünner Schicht vollkommen durchsichtig, in auffallendem Lichte graubraun und trüb. Die folgenden zwei Tafeln geben eine Übersicht über die Versuche, die mit zwei verschiedenen gelben Silbersalzen unter 24stündiger Erhitzung im Wasserbad durchgeführt wurden:

	Verhältnis von 1 Salz zu Wasser	Zersetztes Salz	Unzersetztes Salz
in Prozenten des ursprünglichen Salzes			
Gelbes Silbersalz A			
Im Rohre.....	20 cm^3	49·89	50·02
» »	200	19·72	82·71
In vier Rohren ¹	400	44·44	55·97
Im Kolben.....	200	14·83	85·12
» »	400	40·45	59·67
» »	400	41·05	58·75
Gelbes Silbersalz B			
Im Rohr	20 cm^3	40·73	59·28
» »	200	13·78	87·15
Im Kolben.....	300	34·51	65·69
» »	800	42·30	57·66
» »	800	41·32	58·85
» »	1000	45·85	54·51

Daß bei den vorstehenden Versuchen mit 400 oder 1000 cm^3 Wasser auf 1 g gelbes Silbersalz das Silber in kolloidalem Zustand in der Lösung vorhanden war, ergibt sich außer aus dem Aussehen auch daraus, daß auf Zusatz von salpetersaurem Natron augenblicklich ein schwarzer Niederschlag von Silber entstand und nach Filtration eine klare farblose Lösung erhalten wurde.

Die auffallende Erhöhung der Zersetzung, die beim Erhitzen des gelben (und zwar nur des gelben, nicht des weißen) Silbersalzes mit der 400fachen Wassermenge (in geringerem Maße auch schon bei 300 Wasser) eintritt, und der Umstand, daß parallel mit der Erhöhung der Zersetzung eine veränderte

¹ Es wurden vier Rohre, horizontal im Wasserbad liegend, zugleich erhitzt, deren jedes $\frac{1}{8}$ g Salz und 50 cm^3 Wasser enthielt. Der Inhalt der vier Rohre wurde dann vereint und untersucht. Die früher aufgestellte Regel, daß unter sonst gleichen Umständen die Zersetzung in Rohren stets etwas stärker ist als in Kolben, findet hier sowohl bei dem Verhältnis 1 Salz zu 200 wie bei 1 zu 400 Wasser ihre Bestätigung.

Form der Silberabscheidung (auch wieder nur beim gelben, nicht beim weißen Salz) Platz greift, nämlich als kolloidales Silber statt als pulveriger Niederschlag, legt den Gedanken nahe, daß beide Erscheinungen in Zusammenhang stehen. Das kolloidale Silber mit der großen Oberfläche, die es der Salzlösung darbietet, mag Ursache der erhöhten Zersetzung sein, die beim weißen Salz nicht eintritt, weil eben das Silber nicht in kolloidaler Form zur Abscheidung kommt. Warum das Silber nur beim gelben Salz und nur bei großer Verdünnung in kolloidaler Form auftritt, wird noch Gegenstand der Besprechung sein.

Wenn es richtig ist, daß die beträchtliche Verstärkung der Zersetzung, die bei dem Verhältnis von mindestens 300 Wasser auf 1 Teil gelbes Salz erfolgt, durch das unter solchen Umständen sich kolloidal abscheidende Silber veranlaßt wird, so muß man schließen, daß die Verstärkung der Zersetzung verhindert werden kann, wenn man durch Zusatz eines Salzes, wie etwa Natriumnitrat, das Silber zwingt, sich nicht kolloidal, sondern als schwarzes Pulver abzuscheiden. Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt, zugleich aber auch gezeigt, daß auch beim gelben Salze, ähnlich wie es früher beim weißen Silbersalz gezeigt wurde, die Zersetzung bei allen Konzentrationsgraden der Silbersalzlösung durch Zusatz von salpetersaurem Natron stark herabgedrückt wird.

Dasselbe gelbe Silbersalz	Verhältnis von 1 Salz zu Wasser	Auf 1 Salz Natriumnitrat	Zersetztes	Unzersetztes
			Salz	
			in Prozenten des ursprünglichen Salzes	
Im Rohr	20 <i>cm</i> ³	0	40·73	59·29
> >	20	4	26·58	73·15
> >	200	0	13·78	87·15
> >	200	4	7·81	92·64
> >	400	4	4·15	95·56
Im Kolben	800	0	42·30	57·66
> >	800	0	41·32	58·85
> >	800	4	5·92	94·11
> >	800	4	5·41	93·87

Auch diese Versuche wurden mit 24stündiger Erhitzung im Wasserbad ausgeführt.

Die Tafel zeigt, daß die starke Zunahme der Zersetzung bei mehr als 300 Wasser auf 1 Salz durch die infolge Zusatzes vom Natriumnitrat zum Wasser verhinderte Bildung von kolloidalem Silber gänzlich beseitigt wird. Daß bei Einwirkung von 800 Wasser und 4 Natriumnitrat auf 1 Teil gelbes Silbersalz die Zersetzung um ein Geringes stärker gefunden wurde als bei 400 Wasser, darf daran nicht beirren und dürfte auf eine sekundäre Ursache zurückzuführen sein, vielleicht auf die starke Verdünnung der Natriumnitratlösung, die etwas minder rasch als eine konzentriertere Lösung die Ausfällung des kolloidalen Silbers bewirken mag.

Ein Versuch zeigte, daß, wie zu erwarten war, schwefelsaures Natron dieselbe Wirkung übt wie salpetersaures Natron. Als dasselbe gelbe Silbersalz, das zu den vorstehenden Versuchen gedient hatte, im zugeschmolzenen Kolben mit 800 Wasser auf 1 Teil Salz unter Zusatz von schwefel- statt salpetersaurem Natron im Wasserbad durch 24 Stunden erhitzt wurde, ergab sich eine Zersetzung von 6% des Silbersalzes.

Von einigem Interesse ist die Beobachtung, daß, wenn man 1 g gelbes Silbersalz mit 20 cm^3 Wasser im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad erhitzt, es für die Stärke der eintretenden Zersetzung von wesentlichem Belang ist, ob dabei das Rohr eine vertikale oder horizontale Stellung einnimmt. Bei vertikaler Stellung ist die Zersetzung bedeutend geringer. So wurde für ein gelbes Salz, das bei 24stündiger Erhitzung in zwei Versuchen bei horizontaler Lage der Rohre eine Zersetzung von 54·89 und von 54·40% erlitten hatte, bei vertikaler Stellung der Rohre in zwei Versuchen eine Zersetzung von 26·49 und von 26·69% beobachtet. Mag auch im letzteren Falle die Temperatur des Wasserbades um etwa $\frac{1}{2}^\circ$ niedriger gewesen sein, so kann dieser Umstand doch nicht entfernt den großen Unterschied in der Zersetzung erklären, der, wie übrigens auch andere Versuche bestätigten, nur durch die Verschiedenheit der horizontalen und vertikalen Lage hervorgerufen ist. Dabei muß in Betracht gezogen werden, daß 20 Teile Wasser nicht ausreichen, um 1 Teil Silbersalz, selbst

bei Siedehitze, zu lösen, daß daher in der vertikalen Röhre ein erheblicher Bodensatz von ungelöstem Salz, vermehrt um das während der Zersetzung sich ausscheidende Silber, zurückbleibt. Dieser Bodensatz, der nur mit wenig Wasser, respektive Salzlösung in unmittelbarer Berührung steht, unterliegt der Zersetzung wahrscheinlich in viel geringerem Grad als der gelöste Teil des Salzes, und das mag wohl die Ursache der viel geringeren Zersetzung im vertikal gestellten als im horizontalen Rohre sein. Im letzteren vollzieht sich die Berührung und Wechselwirkung des in der ganzen Länge des Rohres ausgebreiteten festen Körpers mit der überstehenden Flüssigkeit viel leichter, als dies im vertikalen Rohre der Fall ist. Ähnliche Fälle bieten sich nicht selten dar und darum dürfte es gerechtfertigt sein, die Aufmerksamkeit auf den bisher vielleicht nicht oder nicht genug gewürdigten Unterschied zwischen einer im vertikalen oder horizontalen zugeschmolzenen Rohre vorgenommenen Reaktion zu lenken.

In bezug auf die Frage, ob man durch bloßes Umkrystallisieren aus dem leicht zersetzlichen gelben zu dem schöner krystallisierten und viel minder zersetzlichen weißen Silbersalz gelangen kann, haben die Versuche ein wesentlich negatives Resultat ergeben. Das Umkrystallisieren ist, insofern man siedendes Wasser zur Auflösung des gelben Salzes verwendet, immer mit Abscheidung von Silber und daher mit Verlust an Salz verbunden. Auch findet man, daß das aus der heißen Lösung nach Abfiltrieren vom Silber in noch so vorsichtiger Weise, etwa durch Abdunsten im Vakuum, und Beseitigung der dem Salzurückstand infolge der teilweisen Zersetzung beim Erhitzen anhaftenden freien Lävulinsäure (durch Waschen mit Wasser oder Äther) zurückgewonnene Salz noch zersetzlicher geworden ist, als es früher war. Wenn man nicht das gesamte Filtrat zur Trockene dunstet, sondern durch Abkühlen der heißen Lösung eine erste Fraktion gewinnt und dann weiter in einer Reihe von Fraktionen krystallisieren läßt, so gelingt es, durch fortgesetztes Fraktionieren neben stark gefärbten auch hellere und sogar weiße Silbersalzfraktionen zu erhalten, aber dieselben sind noch immer leicht zersetzlich. Wenn es aber hier und da gelingt, eine Fraktion zu gewinnen, die in ihrer

Zersetzlichkeit sich dem weißen Salze mit seiner zwischen 19 und 23% liegenden Zersetzlichkeit nähert, so ist das immer nur eine ganz kleine Fraktion. Bemerkenswert aber ist, daß die Farbe nicht maßgebend ist, so daß dunkelgelbe Fraktionen sich mitunter minder zersetzlich erweisen als hellere, und daß man gelegentlich sogar weiße Fraktionen erhalten kann, die in ihrer Zersetzlichkeit dem gelben Salze nahe stehen, allerdings aber auch in ihrem Aussehen sich von dem stabileren und schön krystallisierten weißen Salz unterscheiden. Die Unterscheidung von weißem und gelbem Salze nach der Farbe ist, wie sich daraus ergibt, streng genommen, nicht zutreffend. Unter weißem Salz ist in dieser Abhandlung das schön krystallisierte weiße Salz gemeint, das unter den wiederholt angegebenen Bedingungen zirka 20% Zersetzung erleidet und auch dadurch charakterisiert ist, daß seine Zersetzung immer geringer wird, je größer die Wassermenge ist, mit der es erhitzt wird. Unter gelbem Salz ist ein Salz verstanden, das fast immer mehr oder minder gelb erhalten wird, zirka 40% (oft auch noch stärkere) Zersetzung erleidet und dessen Zersetzung bis aufsteigend zur 200fachen Wassermenge immer geringer, bei 300facher oder noch größerer Wassermenge wieder immer größer wird. In diesem Sinne wurden die Bezeichnungen weißes und gelbes Salz beibehalten, obgleich unter besonderen seltenen Umständen das gelbe Salz mit weißer Farbe auftreten kann, die gelbe Farbe also nicht zu den absolut wesentlichen Eigenschaften desselben gehört.

Noch in anderer Weise als durch fraktionierte Krystallisation kann man vom gelben zu einem weißen (aber dabei doch noch leicht zersetzlichen) Salze gelangen. Als 300 g einer so ziemlich gesättigten gelben Lösung (zirka 1.8 g gelbes Silbersalz enthaltend), in einem wenig hellen Lokal stehend, sich selbst überlassen wurden, konnte man nach einigen Wochen eine sehr geringe pulverige Silberabscheidung wahrnehmen, während zugleich die Lösung eine lichtere Farbe annahm. Nach etwa 3 Monaten war die Lösung vollständig entfärbt und der Niederschlag hatte etwas zugenommen. Als die filtrierte Lösung im Vakuum destilliert wurde, hinterblieb ein rein weißes, aber noch immer leicht zersetzliches Silbersalz, das auch durch

wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Wasser nicht stabiler wurde und auch nicht die schönen Krystallblättchen oder Nadeln des weißen Salzes, sondern vielmehr die äußeren Formen des gelben Salzes zeigte. Gelegentlich eines anderen Versuches derselben Art wurde die Erfahrung gemacht, daß die allmähliche Entfärbung der Lösung nicht merklich in verdünnten, sondern nur in konzentrierten Lösungen statthat.

Um vom gelben Salze zum relativ stabilen, schön krystallisierten weißen Salze zu gelangen, ist daher die Einwirkung von Tierkohle erforderlich.

6. Einwirkung von Tierkohle auf gelbe Silbersalzlösung.

Mittels Tierkohle gelingt es in der Tat, gelbes in schön krystallisiertes, relativ stabiles, weißes Silbersalz von zirka 20% Zersetzlichkeit (bei 24stündigem Erhitzen von 1 Salz mit 20 Wasser) überzuführen, doch ist diese Operation, besonders wenn durch einige Zeit mit Kohle gekocht wird, mit sehr großen Verlusten verbunden. Die Kohle nimmt nämlich reichliche Mengen von Silberoxyd, metallischem Silber und lävulinsaurem Silber auf und hält letzteres selbst beim Waschen mit siedendem Wasser sehr hartnäckig zurück. Die Zersetzung unter Abscheidung von Silber, wie sie ja beim Kochen mit Wasser immer eintritt, wird offenbar durch die Gegenwart von Kohle gefördert und dasselbe dürfte von der hydrolytischen Spaltung in Silberoxyd und Lävulinsäure gelten. Daß aber aus dem Filtrat von der Kohle weißes, relativ stabiles Salz auskrystallisiert, kann wohl am einfachsten durch die Annahme erklärt werden, daß die Kohle eine Verunreinigung zurückhält, die im gelben Silbersalz enthalten ist und ihm die vom reinen weißen Salz etwas verschiedenen Eigenschaften verleiht. Doch ist auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das gelbe Salz ein isomeres Salz von der Art sei, wie in der Einleitung angedeutet wurde.

Um den Verlust bei der Darstellung von weißem Salz aus gelbem mittels Tierkohle möglichst einzuschränken, empfiehlt es sich, auf die gelbe Salzlösung die Tierkohle eine Viertelstunde bei 70° und dann etwa noch über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur einwirken zu lassen. Man kann auch die

konzentrierte Lösung von gelbem Silbersalz bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit Tierkohle bis zur vollständigen Entfärbung behandeln. In einem wie im anderen Falle wird dann die farblose Lösung von der Kohle abfiltriert und im Vakuum abgedunstet.

7. Einwirkung von Silberoxyd neben Wasser auf lävulin-saures Silber.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Zersetzung des weißen Silbersalzes, die ja bei 100° schon durch Wasser allein herbeigeführt wird (und die bei 24stündigem Erhitzen im Wasserbad von 1 Salz mit 20 Wasser zwischen 19 und 23% des erhitzten Salzes beträgt) durch Zusatz von Silberoxyd noch beträchtlich erhöht wird. Versuche, bei welchen unter 24stündigem Erhitzen 0·05 bis 1 g Silberoxyd neben 20 cm^3 Wasser auf 1 g weißes lävulin-saures Silber zur Wirkung gebracht wurden, ergaben, daß stets das ganze zugesetzte Silberoxyd und außerdem ein mehr oder minder großer Teil des lävulin-sauren Silbers (bedeutend mehr als durch bloßes Erhitzen mit Wasser ohne Silberoxyd) zu metallischem Silber reduziert wurde, indem zugleich freie Lävulinsäure, Kohlensäure und eine Substanz, die sich durch starken Geruch offenbart, erhalten wurden.

Natürlich geht die Zersetzung um so weiter, je mehr Silberoxyd zugesetzt und je länger erhitzt wird. Bei einem Versuch, in welchem 1 g lävulin-saures Silber mit 11·59 g Silberoxyd und mit Wasser im Glaskolben durch 18 Tage im Wasserbad erhitzt wurde, während zugleich ein langsamer Luftstrom durch den ganzen Apparat strich, war nahezu das ganze lävulin-saure Silber und auch die sonst (bei weniger oder ohne Silberoxyd) in Freiheit gesetzte Lävulinsäure fast verschwunden, dagegen mehr Kohlensäure als sonst gebildet worden. Auch blieben in diesem Falle noch 3·2 g unverbrauchtes Silberoxyd zurück.

Für die vorstehenden Versuche wurde das Silberoxyd nicht selbst gewogen, sondern aus einer gewogenen Menge Silbernitrat durch Fällung mit Kali und darauffolgendes sorgfältiges Waschen dargestellt und im nassen Zustand verwendet.

Um zu erfahren, ob die neben weißem Silbersalz und Silberoxyd angewandte Wassermenge für das Maß der Zersetzung Bedeutung hat, wurden mit demselben Silbersalz zwei Versuche durchgeführt, in deren einem 0.9564 g mit 0.4355 g Silberoxyd und 20 cm^3 Wasser (also annähernd 1 Salz auf 20 Wasser), im anderen Versuch 0.2441 g mit 0.1261 g Silberoxyd (d. i. im Verhältnis um ein geringes mehr Silberoxyd) und mit 50 cm^3 Wasser (also annähernd 200 Wasser auf 1 Salz) durch 24 Stunden im zugeschmolzenen, horizontal im Wasserbad liegenden Rohr erhitzt wurden. In beiden Fällen muß von dem in der Reaktion abgeschiedenen Silber zunächst das aus dem Silberoxyd herstammende Silber abgezogen werden, um aus der Menge des übrigbleibenden Silbers die Menge des zersetzten weißen Salzes zu berechnen. Diese beträgt im ersten Falle 0.69514 g zersetztes Salz, d. i. 72.68% , im zweiten Falle 0.0793 g , d. i. 32.49% zersetztes Salz. In beiden Fällen ist, wie ersichtlich, infolge der Einwirkung des Silberoxydes viel mehr Salz zersetzt worden als durch die bloße Wasserwirkung, ohne Silberoxyd, hätte geschehen können. Zugleich aber sieht man, daß bei Anwendung der verhältnismäßig größeren Wassermenge (200 Wasser auf 1 Salz) viel weniger Salz zersetzt worden ist als bei dem Verhältnis von 20 Wasser auf 1 Salz. Die Ursache dieser Erscheinung ist offenbar dieselbe, welche in früher angeführten Versuchen (ohne Silberoxyd) bei dem Verhältnis von 200 Wasser auf 1 Salz eine viel schwächere Zersetzung ergeben hat als bei 20 Wasser auf 1 Salz. Bekanntlich wird schon durch die bloße Erhitzung mit Wasser weißes Silbersalz langsam in gelbes übergeführt. In Gegenwart von Silberoxyd findet diese Umwandlung ohne Zweifel energischer und schneller statt.

8. Einfluß zugefügter Lävulinsäure auf die Zersetzung des Silbersalzes durch Wasser.

Während ein Zusatz von Silberoxyd die Zersetzung von lävulinsaurem Silber, das mit der 20fachen Wassermenge im Wasserbad erhitzt wird, beträchtlich steigert, übt ein Zusatz von Lävulinsäure die entgegengesetzte Wirkung aus. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Versuche, die am

gelben und am weißen Silbersalz in der Weise durchgeführt wurden, daß je 1 g Salz mit 20 cm^3 Wasser und einer angegebenen Menge Lävulinsäure im zugeschmolzenen Rohre durch 24 Stunden im Wasserbad erhitzt wurde. Die Lävulinsäure wurde in Form einer titrierten Lösung zugesetzt, so daß bei jedem Zusatz die Menge der Lävulinsäure wie des Wassers bekannt war und in Rechnung gezogen werden konnte.

	Zugesetzte Lävulinsäure	Zersetztes Salz in Prozenten des ursprünglichen Salzes	Unzersetztes Salz
1 g gelbes Silbersalz	0	42	57·8
» » »	0·0487 g	20·48	79·42
» » »	0·131	6·31	93·37
» » »	0·2657	5·57	93·75
» » »	0·365	4·63	94·48
» » »	0·4158	4·54	94·72
» » »	0·8316	4·88	95·72
1 g weißes Silbersalz	0	22·22	77·86
» » »	0·3713	2·32	97·99

Die Tabelle zeigt, daß ein Lävulinsäurezusatz von kaum 5% des Silbersalzes schon genügt, um die Zersetzung auf kaum die Hälfte herabzusetzen und daß 13% Lävulinsäure die Zersetzung auf 15% der durch die 20fache Wassermenge, ohne Lävulinsäure, hervorgerufenen Zersetzung beschränken. Ein noch größerer Zusatz von Lävulinsäure verstärkt die Wirkung nur mehr in geringem Grade. Eine ähnlich die Zersetzung herabsetzende Wirkung wie auf gelbes Silbersalz übt Lävulinsäure auch auf das stabilere weiße Silbersalz.

Die in so beträchtlichem Maße zersetzungshemmende Wirkung der Lävulinsäure veranlaßte uns zu versuchen, ob durch Umkrystallisieren von gelbem Silbersalz in Gegenwart von freier Lävulinsäure ein stabileres Salz erhalten werden kann. Das Resultat war negativ. Gleichfalls negativ war das Ergebnis bei dem Versuch, durch Umkrystallisieren von weißem

Silbersalz aus einer Lävulinsäurelösung ein noch stabileres Silbersalz zu gewinnen.

Es ließ sich voraussehen, daß die zersetzungsherabsetzende Wirkung der Lävulinsäure nicht ausschließlich gerade nur dieser Säure zukomme. Um dies festzustellen, haben wir 1·0047 g gelbes Silbersalz, dessen Zersetzlichkeit beim 24stündigen Erhitzen mit 20 cm^3 Wasser im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad zu 44·4% bestimmt worden war, mit 5 cm^3 einer 0·31875 g Bernsteinsäure enthaltenden Lösung und so viel Wasser, daß im ganzen 20 g davon zugegen waren, im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad (horizontal liegend) durch 24 Stunden erhitzt. Das zersetzte Silbersalz betrug 2·31%, das unzersetzte 97·05% des ursprünglichen Salzes. Durch Wirkung der zugesetzten Bernsteinsäure ist also die Zersetzung von 44·4 auf 2·31% herabgedrückt worden.

9. Flüchtigtes riechendes Öl durch Kochen von Lävulinsäurelösung mit Silberoxyd.

Es ist schon wiederholt erwähnt worden, daß beim Kochen von lävulinsaurem Silber mit Wasser oder von Lävulinsäurelösung mit Silberoxyd ein starker, ziemlich angenehmer Geruch auftritt, der von der Bildung einer sehr kleinen Menge ölicher Substanz herrührt. Um womöglich einige Kenntnis von dieser Substanz zu erlangen, zugleich auch um einen Begriff von der Menge der Kohlensäure zu gewinnen, die in derselben Reaktion sich bildet, wurden 98 bis 99 g Lävulinsäure in $1\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst, 102 g Silberoxyd (aus 150 g Silbernitrat durch Fällung und Waschen erhalten) eingetragen (d. i. um ein geringes mehr als die äquivalente Menge) und das Ganze in einem Kolben zum Sieden erhitzt, während durch einen Tropftrichter zeitweilig Wasser eintropfte, um das Niveau der Flüssigkeit zu erhalten. Die aufsteigenden Dämpfe, die voraussetzlich aus der riechenden Substanz nebst Wasser bestanden, wurden durch ein Kühlrohr zu einem mit Eis gekühlten Rezipienten geführt, der mit einem Chlorcalciumrohr, dann einem gewogenen Rohre mit Natronkalk und etwas Chlorcalcium, endlich einem ungewogenen Schutzrohr mit Natronkalk und Chlorcalcium verbunden war.

Das gewogene Natronkalkrohr wurde von Zeit zu Zeit gewogen, um die Gewichtsvermehrung durch Aufnahme von Kohlensäure zu verfolgen. Dabei stellte sich heraus, daß die Kohlensäureentwicklung im Laufe der Zeit beständig abnahm. Als sie nach 123·5stündigem Erhitzen, während welcher Zeit 1·8 g Kohlensäure sich entwickelt hatten, sehr gering geworden war, wurden neuerdings 20 g Silberoxyd eingetragen, wodurch die Kohlensäureentwicklung und zugleich auch die Destillation der riechenden Substanz wieder zunahm, um dann allmählich wieder abzunehmen. Nach beiläufig 50 Stunden wurden abermals 20 g Silberoxyd eingetragen, wobei sich dieselben Erscheinungen wiederholten usw. Im ganzen wurden sukzessive 217 g Silberoxyd der Reaktion zugeführt und die Destillation durch 434 Stunden fortgesetzt. Als dann der Siedekolben zerbrach, wurde der Versuch beendet, doch wäre ohne Zweifel durch weiteres Kochen und weiteres Eintragen von Silberoxyd die Kohlensäureentwicklung sowie auch die Destillation der Riechsubstanz weiter fortgegangen. Das Gesamtquantum Kohlensäure betrug 7·1 g, also ziemlich wenig.

Bei der Verarbeitung der sukzessiv gewonnenen wässrigen Destillate konnte man aus der Beobachtung Vorteil ziehen, daß die im Wasser gelöste organische Substanz mit Jod und Kali die Jodoformreaktion gab. Beim Abdestillieren wurde die Destillation jedesmal so lang fortgesetzt, bis die Jodoformreaktion des Destillates recht schwach geworden war, das so gewonnene erste Destillat abermals destilliert und, in dieser Weise fortfahrend, eine immer konzentriertere gelbe wässrige Lösung der riechenden Substanz gewonnen, aus der sich die letztere, als das begleitende Wasser nicht mehr zu ihrer Lösung ausreichte, als Öl ausschied, denn sie ist zwar ziemlich löslich in Wasser, aber doch keineswegs in jedem Verhältnis damit mischbar. Der Geruch zeigte sich nun verändert. Während er in der großen Verdünnung, wenn Silberlävulat mit Wasser gekocht wird und der Geruch sich der Atmosphäre des Laboratoriums mitteilt, angenehm erschien, zeigte er sich nun äußerst stechend, geradezu an Akrolein erinnernd. Das so gewonnene gelbe Öl nimmt beim Aufbewahren eine immer zähflüssigere Konsistenz und dunklere Farbe an.

Seine wässrige Lösung reduziert schon in der Kälte Fehling'sche Lösung, gibt mit Silbernitrat und wenig Ammoniak einen Silberspiegel, mit Silbernitrat und Überschuß von Ammoniak eine weiße flockige Fällung, die sich am Lichte bald grau färbt. Mit Chlorhydrat von Hydroxylamin und Soda tritt sogleich Entfärbung ein und verschwindet zugleich der stechende Geruch. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und ziemlich reichlich fallen weiße Flocken aus, die aus feinen Nadelchen bestehen und in Wasser sehr schwer löslich sind. Dieselben zeigten, nachdem sie mit Wasser gewaschen und aus Äther umkrystallisiert worden waren, den Schmelzpunkt 225° , doch war das Schmelzen von teilweiser Sublimation und anscheinend etwas Zersetzung begleitet. Die Elementaranalyse des so erhaltenen Oxims ergab:

0·2165 g lieferten 0·3304 g CO_2 und 0·1339 g H_2O .

0·148 g lieferten 31 cm^3 Stickstoff bei $19\cdot5^{\circ}$ und 751 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
C	41·62	41·38
H	6·87	6·90
N	23·73	24·14

Die Analyse stimmt für Diacetyldioxim $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{CH}_3$.

Trotz der kleinen Abweichung im Schmelzpunkt, der für dieses Oxim bei $234\cdot5^{\circ}$ angegeben wird, möchten wir um so weniger zweifeln, daß hier wirklich Diacetyldioxim vorliegt, als wir noch ein Diacetat des analysierten Körpers durch 2 Minuten langes Kochen von 0·9 g desselben mit 2 g Essigsäureanhydrid dargestellt haben. Beim Erkalten krystallisierte das Acetat in schönen Nadeln aus. Es läßt sich leicht aus Alkohol von heiß auf kalt umkrystallisieren. Die im Vakuum getrocknete Substanz begann bei 106° zu sintern und schmolz bei 110° . Wolff gibt den Schmelzpunkt des Diacetates von Diacetyldioxim bei 111° an.

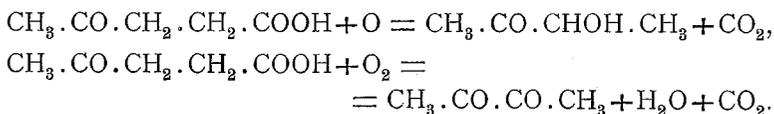
0·2384 g unseres Acetates gaben 0·4167 g CO_2 und 0·1244 g H_2O .

0·157 g gaben 19·2 cm^3 Stickstoff bei $18\cdot5^{\circ}$ und 740 mm Druck.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}O_4N_2$
C	47·67	48
H	5·80	6
N	13·72	14

Die Analyse stimmt auf das Diacetat des Diacetyldioxims $CH_3.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).CH_3$.

Man darf aus vorstehender Darlegung schließen, daß die stechend riechende Substanz, welche beim Kochen von lävulinsaurem Silber mit Wasser oder von Lävulinsäurelösung mit Silberoxyd sich stets, aber nur in sehr kleiner Menge bildet, aus einem Körper besteht oder mindestens einen Körper enthält, der mit Hydroxylamin Diacetyldioxim liefert. Dieser Körper ist entweder Diacetyl oder ein ihm nahe stehender Körper, wie z. B. $CH_3.CHOH.COCH_3$ oder etwa $CH_2:CH.CO.CH_3$, die mit Hydroxylamin wohl Diacetyldioxim liefern könnten. Die Bildung solcher Körper durch den oxydierenden Einfluß von Silberoxyd auf die in der Reaktion freiwerdende Lävulinsäure wäre wohl verständlich:



10. Trockene Destillation des lävulinsaueren Silbers.

Nach Versuchen von Iwig und Hecht¹ sowie von Kachler² erleiden Silbersalze organischer (insbesondere destillierbarer) Säuren bei der trockenen Destillation eine Zersetzung derart, daß Silber nebst etwas Kohle zurückbleibt, während die regenerierte Säure abdestilliert und sich zugleich Kohlensäure entwickelt. Eine ziemlich ähnliche Reaktion tritt in vielen Fällen beim Erhitzen mit Wasser ein. Da lävulinsaueres Silber beim Erhitzen mit Wasser (selbst schon bei 100°) eine Zersetzung erleidet, bei der metallisches Silber, freie

¹ Berl. Ber., 19, 238.

² Monatshefte für Chemie, 12, 338.

Lävulinsäure, etwas Kohlensäure und eine stark riechende ölige Substanz als Spaltungsprodukte auftreten, so war es von einigem Interesse zu ermitteln, wie sich dieses Salz bei der trockenen Destillation verhält.

Vorversuche, die sowohl mit weißem wie mit gelbem Silbersalze vorgenommen wurden, zeigten, daß sich beide Salze wesentlich gleich verhalten. Man erhält ein dunkelgelbes, stechend riechendes, stark saures Destillat, das zum größten Teil aus Lävulinsäure besteht, die als Silbersalz und durch Bestimmung des Silbergehaltes nachgewiesen wurde. Der Rückstand von der trockenen Destillation der Silbersalze bestand aus Silber mit etwas Kohle.

In größerem Maßstabe wurden diese Versuche mit Anwendung eines aus einer leicht schmelzbaren Legierung hergestellten Metallbades wiederholt, indem gelbes Silbersalz in Partien von je 20 bis 30 g der trockenen Destillation aus Glaskölbchen unterworfen wurde.

Bei 250 bis 260° Badetemperatur trat stürmische Entwicklung von Kohlensäure ein, deren Menge zirka 7% des Salzes betrug. Die zur Bestimmung der Kohlensäure angewandte Kalilauge zeigte Bräunung, woraus man auf einen flüchtigen Körper schließen kann, der durch die lebhaft entwickelte Gasentwicklung der Lauge zugeführt wurde. Das kondensierte Rohdestillat betrug 40% des erhitzten Salzes. Einige trockene Destillationen wurden, um eventuelle Oxydation zu vermeiden, im Kohlensäurestrom ausgeführt.

Durch fraktionierte Destillation konnte das Rohdestillat in eine flüchtigste Fraktion, die hauptsächlich zwischen 78 und 83° übergang, und eine der Menge nach stark überwiegende Fraktion (239 bis 250°) gespalten werden. In den dazwischen liegenden kleinen Fraktionen konnte Essigsäure (als Silbersalz nachgewiesen) und das sogenannte Angelicalacton,¹

¹ Der Name »Angelicalacton« scheint unglücklich gewählt, da ein Zusammenhang mit Angelicasäure weder nachgewiesen noch wahrscheinlich ist. Zweckmäßiger wäre die Bezeichnung Pentensäurelacton. Das α -Ange-

licalacton $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O} \text{ --- } \text{CO} \end{array}$ wäre Penten-3,4-säurelacton-1,4. Läßt sich doch

das aus Lävulinsäure beim Erhitzen auf ihren Siedepunkt hervorgeht, beobachtet werden. Die Hauptfraktion (239 bis 250°) destillierte unter 27 *mm* Druck ziemlich konstant bei 157°, erstarrte vollständig durch Einsäen von Lävulinsäurekrystallen und war unzweifelhaft Lävulinsäure. Die sämtlichen niedriger siedenden Fraktionen sowie auch die Kohlensäure sind offenbar auf Kosten der Lävulinsäure durch Zerfall oder Oxydation derselben entstanden.

Die flüchtigste, stechend riechende Fraktion gab die Jodoformreaktion und erinnerte sehr an das flüchtige Öl, das beim Kochen wässriger Lävulinsäurelösung mit Silberoxyd erhalten worden war. Die Elementaranalyse dieser übrigens schwerlich einheitlichen Substanz ergab:

0·1625 *g* gaben 0·3694 *g* CO₂ und 0·1146 *g* H₂O, entsprechend 62% C und 7·84% H.

Diese Zusammensetzung stimmt annähernd auf C₈H₁₂O₃ (61·54% C und 7·69% H), was wenig wahrscheinlich ist, nähert sich auch einigermaßen dem Akrolein, dürfte aber vielleicht eher auf ein Gemenge von C₄H₆O und C₄H₆O₂ zu deuten sein. Durch Oximierung wurden mindestens zwei Oxime erhalten, von denen eines als Diacetyldioxim erkannt wurde.

11. Einfluß des Lichtes auf lävulinsaures Silber.

Um festzustellen, ob dem Licht überhaupt eine Wirkung zukommt, wurden weißes und zugleich auch gelbes Silbersalz im festen sowohl als im gelösten Zustand einerseits im Dunkel, andererseits im Tageslicht (gelegentlich auch Sonnenlicht, doch kam dies selten zur Wirkung) durch 9 Monate aufbewahrt.

Das angewandte weiße Silbersalz hatte bei 24stündigem Erhitzen von 1 *g* mit 20 *cm*³ Wasser im horizontal im Wasserbade liegenden Rohr als Mittel aus mehreren Versuchen eine Zersetzung von 22·23% erlitten.

Das weiße Silbersalz im festen Zustande dem Tageslichte durch 9 Monate ausgesetzt, war an der äußersten

die Lävulinsäure als 4-Pentanonsäure CH₃·CO·CH₂·CH₂·COOH oder als 4-Oxy

pentansäurelacton-1, 4 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{O} \text{-----} \text{CO} \end{array}$ betrachten.

Oberfläche gelb geworden. Die nach Ablauf der 9 Monate vorgenommene Zersetzlichkeitsbestimmung (indem 1 g davon mit 20 cm^3 Wasser wie gewöhnlich durch 24 Stunden im Wasserbad erhitzt wurde) ergab 22·57% Zersetzung. Das im Dunkel durch 9 Monate aufbewahrte feste weiße Silbersalz ergab bei der nach Ablauf dieser Zeit ausgeführten Zersetzlichkeitsbestimmung 20·87% Zersetzung.

In Anbetracht der mannigfachen Umstände, die das Resultat jeder einzelnen Zersetzlichkeitsbestimmung beeinflussen, kann man aus diesen Zahlen auf eine, sei es im Licht, sei es im Dunkel während der neunmonatlichen Aufbewahrung eingetretene Veränderung nicht schließen, darf vielmehr das Salz für unverändert halten.

Die mit demselben weißen Silbersalze hergestellte konzentrierte Lösung enthielt 5·5 g im Liter. Dem Tageslichte durch 9 Monate ausgesetzt, blieb sie farblos und ließ keine andere Änderung erkennen, als daß sie einen sehr geringen Niederschlag von pulverigem Silber (immerhin mehr als die im Dunkel aufbewahrte Lösung) ausgeschieden hatte, dessen Menge 0·85% des in der ursprünglichen Lösung als Salz vorhandenen Silbers ausmachte. An der vom metallischen Silber abfiltrierten Lösung (ohne Zufügung des Waschwassers) wurde einerseits eine Bestimmung ihres Gehaltes an lävulinsaurem Silber, andererseits durch 24stündiges Erhitzen von 50 cm^3 im Wasserbad eine Zersetzlichkeitsbestimmung vorgenommen, welche ergab, daß von dem in den 50 cm^3 vorhandenen Silbersalz 17% der Zersetzung unterlagen. Aus dieser gegen das ursprüngliche Salz verminderten Zersetzlichkeit darf man jedoch nicht ohne weiteres den Schluß ziehen, daß das Salz durch Wirkung des Lichtes stabiler geworden ist, als es ursprünglich gewesen. Vielmehr dürfte die geringer gefundene Zersetzlichkeit darauf zurückzuführen sein, daß in den erhitzten 50 cm^3 Lösung Salz zu Wasser im Verhältnis von 1 zu 182 stand, während bei der ursprünglichen Zersetzlichkeitsbestimmung auf 1 g Salz 20 cm^3 Wasser kamen.

Die ebenso konzentrierte, im Dunkel aufbewahrte Lösung desselben weißen Silbersalzes war nach 9 Monaten farblos geblieben und hatte nur 0·2% des in ihr enthaltenen Silbers

als pulverigen Niederschlag abgesetzt. Die Zersetzlichkeit der vom geringen Niederschlag abfiltrierten Lösung beim 24stündigen Erhitzen im Wasserbade wurde genau wie bei der dem Licht ausgesetzten Partie (Verhältnis 1 Salz zu 182 Wasser) zu 17% gefunden.

Man darf aus diesen Versuchen schließen, daß Licht auf weißes Silbersalz nur eine äußerst geringe Wirkung übt. Immerhin hat die dem Tageslicht ausgesetzte Silbersalzlösung zwar sehr wenig, aber doch vier- bis fünfmal so viel Silber ausgeschieden als die im Dunkel aufbewahrte. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß Licht eine ähnliche, aber außerordentlich viel schwächere Zersetzung herbeiführt als Wärme. Auch ist es nicht ausgeschlossen, daß eine Spur dieser Zersetzung selbst ohne Einwirkung von Licht bei sehr langem Stehen einer Lösung von weißem Silbersalze sich im Schoße der Flüssigkeit allmählich vollzieht, wobei übrigens organischer Staub auch möglicherweise eine Rolle spielen kann.

Das zu den analogen Versuchen verwendete gelbe Silbersalz zeigte bei der durch Erhitzen im Wasserbade durch 24 Stunden von 1 g Salz mit 20 cm^3 Wasser vorgenommenen Bestimmung im Mittel zweier Versuche eine Zersetzung von 55·14%.

Im festen Zustande der Einwirkung des Tageslichtes durch 9 Monate ausgesetzt, war keine Veränderung zu bemerken. Eine nach Ablauf dieser Zeit vorgenommene, genau in derselben Weise im zugeschmolzenen, horizontal liegenden Rohre durchgeführte Zersetzlichkeitsbestimmung ergab 56·5% Zersetzung. Nach 9 Monate langer Aufbewahrung im Dunkel wurde bei der Bestimmung 55·8% Zersetzung beobachtet.

Dasselbe gelbe Silbersalz in konzentrierter Lösung (5·5 g in 1 l Wasser) durch 9 Monate dem Tageslicht ausgesetzt, zeigte insofern eine Veränderung, als die ursprünglich gelbe Lösung fast farblos geworden war. Auch hatte sich pulveriges metallisches Silber ausgeschieden, und zwar augenfällig mehr, als bei der Lösung des weißen Silbersalzes in derselben Zeit geschehen war. Die Ausscheidung betrug 4·39% des in der ursprünglichen Lösung als Salz enthaltenen Silbers. Die Hauptmenge der vom metallischen Silber abfiltrierten Lösung wurde

diesmal im Vakuum zur Trockene verdunstet, wobei sich noch etwas Silber abschied und ein graubrauner Rückstand blieb. Von diesem wurden 1·0032 g nach Trocknen im Vakuum behufs Zersetzlichkeitsbestimmung mit 20 cm^3 Wasser durch 24 Stunden im Rohr im Wasserbad erhitzt und 37·37% zersetztes neben 61·95% unzersetztem Salz gefunden. Hier ist das Resultat der Zersetzlichkeitsbestimmung des Rückstandes der Silbersalzlösung, die durch 9 Monate der Wirkung des Tageslichtes ausgesetzt war, vergleichbar mit der am ursprünglichen Salz ausgeführten Zersetzlichkeitsbestimmung, insofern in beiden Fällen 1 g Salz mit 20 cm^3 Wasser in gleicher Weise erhitzt worden war. Man wäre daher geneigt, die Herabsetzung der Zersetzlichkeit von 55% auf 37%, welche weit über die Fehlergrenze derartiger Bestimmungen hinausgeht, der erfolgten Einwirkung des Tageslichtes auf die Silbersalzlösung zuzuschreiben. Der Schluß ist wahrscheinlich, aber doch aus dem Grunde nicht ganz sicher, weil, der nicht unbedeutenden Silberabscheidung entsprechend, freie Lävulinsäure während der Belichtung in die Salzlösung und daher auch in deren Abdunstungsrückstand übergegangen sein muß. Die freie Lävulinsäure aber übt, wie gezeigt wurde, eine stark herabsetzende Wirkung auf die beim Erhitzen von lävulinsaurem Silber mit Wasser eintretende Zersetzung.

Eine ebenso konzentrierte Lösung desselben gelben Silbersalzes wie die dem Licht ausgesetzte Partie wurde während derselben Zeit von 9 Monaten im Dunkel aufbewahrt. In diesem Falle zeigte sich am Ende dieser Zeit die Lösung nicht nur nicht entfärbt, sondern im Gegenteil braun und fast undurchsichtig. Beim Filtrieren blieb nur wenig Silber auf dem Filter und war das Filtrat braun und milchig getrübt. Offenbar war hier Silber in kolloidaler Form zugegen. Im Vakuum abgedunstet, hinterblieb ein dunkler, graugelber Rückstand, der ohne Zweifel Silber und etwas freie Lävulinsäure enthält, doch der Hauptmenge nach jedenfalls aus gelbem, lävulinsaurem Silber bestand. Eine in der gewöhnlichen Weise nach dem Verhältnis 1 Salz zu 20 Wasser vorgenommene Zersetzlichkeitsbestimmung ergab 51·52% zersetztes und 47·89% unzersetztes Salz. Hier war also im Vergleich zum

ursprünglichen gelben Salze die Zersetzung nur wenig herabgemindert und kann die kleine Herabminderung um so eher als durch etwas beigemengte Lävulinsäure bedingt angesehen werden.

Ein weiterer Versuch über die Einwirkung von Tageslicht (hier und da auch Sonnenlicht) auf gelbes Silbersalz wurde in etwas späterer Zeit ausgeführt. 5 g eines gelben Salzes, dessen Zersetzlichkeit zu 40·73%₀ gefunden worden war, wurden in 1 l Wasser gelöst und durch 4 Monate in der Nähe des Fensters stehen gelassen. Schon nach 14 Tagen war die Silberausscheidung und Entfärbung der Lösung sehr merklich. Nach 4 Monaten wurde vom ausgeschiedenen Silber, dessen Menge 2·18%₀ von dem in der Lösung als Salz enthaltenen Silber betrug, abfiltriert und zwei Drittel des Filtrates im Vakuum zur Trockene verdunstet. Der grauweiße Salzurückstand wurde behufs Entfernung der freien Lävulinsäure mit Äther gewaschen und nach Trocknung im Vakuum seine Zersetzlichkeit bestimmt. Es ergab sich, daß bei 24stündigem Erhitzen von 1 Salz mit 20 Wasser im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad 32·46%₀ Salz zersetzt und 67·39%₀ unzersetzt geblieben waren. Da hier keine zersetzungshemmende Wirkung freier Lävulinsäure im Spiele war, so kann man in diesem Falle mit größerer Sicherheit als bei den früheren Versuchen den Schluß ziehen, daß, während 2·18%₀ des in der Lösung befindlichen Salzes im Laufe von 4 Monaten einer Zersetzung unterlagen, die Hauptmenge des gelösten Salzes an Stabilität gewonnen hat und, wie es scheint, auf dem Wege war, unter dem Einflusse des Lichtes sich langsam in weißes Silbersalz zu verwandeln.

Jedenfalls unterliegt es keinem Zweifel, daß Licht auf konzentrierte wässrige Lösungen von gelbem Silbersalz eine Wirkung, und zwar eine bedeutend stärkere Wirkung als auf Lösungen von weißem Silbersalz übt. Sie gibt sich durch Abscheidung von metallischem Silber kund, während das gelöste Silbersalz zugleich an Stabilität gewinnt. Auch im Dunkel findet übrigens eine schwache Zersetzung des in der Lösung enthaltenen gelben Salzes statt. Bemerkenswerterweise bleibt dabei aber der größere Teil des frei gewordenen

Silbers kolloidal gelöst. Schon in dem Bericht über Einwirkung von Wasser auf gelbes Salz bei 100° ist erwähnt worden, daß, wenn auf 1 Salz mehr als 300 Wasser kommen, das Silber in kolloidaler Form zur Ausscheidung kommt, während zugleich die Zersetzung des Salzes stark zunimmt. Bei Zimmertemperatur im Dunkel findet im Laufe von Monaten und sehr langsam bei dem Verhältnis von 1 Salz zu 182 Wasser Bildung von kolloidalem Silber statt, also bei einer relativ größeren Konzentration, als sie bei 100° erfolgt. Beim weißen Silbersalz ist eine Abscheidung von Silber in kolloidaler Form weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, weder im Licht noch im Dunkel beobachtet worden.

12. Notizen über Lävulinsäure sowie Barium-, Mercurisalz und Methylester der Lävulinsäure.

Wir haben wiederholt Gelegenheit gehabt wahrzunehmen, daß sowohl aus rein wässriger, wie aus mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung von Lävulinsäure beim Destillieren nicht nur Wasser, sondern auch Lävulinsäure, letztere allerdings nur sehr langsam, überdestilliert. Dieselbe Beobachtung haben übrigens vor uns schon Berthelot und André gemacht.¹

Wenn Lävulinsäure mit Wasser im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° erhitzt wird, so bleibt sie, wenigstens nach 12stündigem Erhitzen, wesentlich unverändert. Etwas sogenanntes Angelicalacton war entstanden, auch war das Glas stark angegriffen worden, was natürlich von der Qualität des Glases abhängt.

Lösliche lävulinsäure Salze geben mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von lävulinsaurem Silber; beim Kochen scheidet sich allmählich schwarzes metallisches Silber aus, das sich dem weißen Niederschlage beimengt, auch kann sich ein Silberspiegel bilden. Zugleich nimmt man einen angenehmen Geruch wahr.

Mit Mercurichlorid entsteht bei anhaltendem Kochen ein geringer Niederschlag von Mercurchlorid. Letztere Reaktion sowie auch die mit Silbersalz könnten dahin gedeutet werden,

¹ Compt. rend., 123, 341.

daß die Lävulinsäure vielleicht mit Ameisensäure verunreinigt sei. Dies ist jedoch kaum anzunehmen, denn, wenn man Lävulinsäure mit Wasserdampf destilliert, geben Destillat und Rückstand die gleichen Reduktionsreaktionen. Auch wenn man Lävulinsäure ohne Wasserzusatz erhitzt, zeigt das erst übergehende Destillat dieselben schwachen Reduktionsreaktionen wie die folgenden Destillatsfraktionen oder der Rückstand.

Lävulinsäures Barium. Über dieses Salz haben Grote, Kehler und Tollens¹ mitgeteilt, daß es stets amorph, gummiartig erhalten wird. Später haben Block und Tollens² beobachtet, daß dieses Salz doch auch krystallisieren kann. Wir können beide Beobachtungen in gewissem Sinne nur bestätigen. Wir haben das Bariumsalz sowohl durch direkte Absättigung der Säure als auch aus lävulinsäurem Silber mit Chlorbarium dargestellt und zunächst stets durch Verdunsten der Lösung in gummiartiger Form erhalten. Bei längerem Stehen jedoch erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Mercurisalz der Lävulinsäure. Erwärmt man Lävulinsäurelösung mit gewaschenem, gefällttem, gelbem Quecksilberoxyd durch kurze Zeit, so scheidet sich beim Erkalten gut krystallisiertes weißes Mercurisalz ab, das übrigens auch in der Kälte beim Schütteln von konzentrierter Lävulinsäurelösung mit gelbem Quecksilberoxyd sich bildet. Bei längerem Erhitzen wird metallisches Quecksilber ausgeschieden. Es scheint also das Mercurisalz sich ganz ähnlich wie Silbersalz zu verhalten.

Lävulinsäuremethylester aus Silbersalz. Diese Darstellung mittels Jodmethyl und Silbersalz wurde in der Absicht vorgenommen, zu ermitteln, ob weißes und gelbes Silbersalz dasselbe Produkt oder verschiedene Produkte liefern.

10·022 g aus Zinksalz dargestelltes weißes Silbersalz (von der Zersetzlichkeit 22·64%) wurden mit einem Überschuß von Jodmethyl am Rückflußkühler durch zirka 5 Stunden

¹ Liebig's Ann., 206, 219.

² Dasselbst, 238, 301.

gekocht, dann das überschüssige Jodmethyl abdestilliert und der Rückstand oftmals mit Äther durchgeschüttelt, bis nichts mehr ausgezogen wurde. Die ätherische Lösung hinterließ nach Abdestillieren des Äthers den Lävulinsäuremethylester, der unter dem Drucke von 18 *mm* bei 88° überging. Der aus gelbem Silbersalz in derselben Weise dargestellte Ester zeigte dasselbe Aussehen und Geruch und destillierte bei einer Darstellung unter 20 *mm* Druck bei 91° oder unter gewöhnlichem Drucke bei 191 bis 193°, bei einer anderen, aus einem anderen gelben Silbersalze vorgenommenen Bereitung bei 89° unter 19 *mm* Druck.

Die Elementaranalyse des aus gelbem Silbersalze dargestellten Esters ergab:

0·2183 *g* gaben 0·4431 *g* CO₂ und 0·1454 *g* H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für CH ₃ C ₅ H ₇ O ₃
C	55·36	55·35
H	7·41	7·75

Die Ausbeuten an Ester betragen zwischen 80 und 90% der aus dem Silbersalze berechneten Menge. Beim Abdestillieren des Esters hinterblieb ein geringer dicklicher, schwach sauer reagierender Rückstand, der zum größten Teil in Wasser unlöslich war und zu Kryställchen erstarrte, die bei 50 bis 60° schmolzen.

Zwischen dem aus weißem und aus gelbem Silbersalze dargestellten Ester war keinerlei Unterschied zu bemerken.

13. Löslichkeit von weißem und von gelbem Silbersalz in Wasser.

Teils zu praktischen Zwecken, teils behufs Beurteilung, ob weißes und gelbes Salz verschiedene Körper, nämlich Salze verschiedener Säuren, oder ob beide gleichermaßen lävulinsaures Silber sind und sich nur im Grade der Reinheit unterscheiden, wurden an weißem, an gelbem und an einem Gemenge der beiden Salze Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen.

Einerseits weißes, andererseits gelbes Silbersalz wurden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser in Fläschchen mit gut schließendem Glasstöpsel durch mehrere Stunden in einem Schüttelapparat gleichzeitig geschüttelt. Während dieser Zeit stieg die Temperatur von 14 auf 15°. In demselben Raume wurden darauf die beiden Lösungen von dem ungelösten Teil abfiltriert, die klaren Filtrate gewogen und das Silber als Chlorsilber ausgefällt.

- 43·6821 g gesättigte Lösung von weißem Silbersalze lieferten 0·1707 g AgCl, entsprechend 0·2655 g lävulinsaurem Silber; somit enthalten 100 Teile einer bei 14 bis 15° gesättigten Lösung 0·6078 Teile weißes Silbersalz.
- 40·5676 g gesättigte Lösung von gelbem Silbersalze lieferten 0·1682 g AgCl, entsprechend 0·2616 g lävulinsaurem Silber, daher 100 Teile einer bei 14 bis 15° gesättigten Lösung 0·6448 Teile gelbes lävulinsaures Silber enthalten.

Die gefundenen Löslichkeitszahlen für weißes und gelbes Salz stimmen nicht genau, aber nähern sich doch so weit, daß man mit Wahrscheinlichkeit die beiden Salze für identisch und das gelbe Salz für unreines lävulinsaures Silber halten darf. Wenn man dies annimmt, wird man allerdings für die Löslichkeit des gelben Salzes ebensowenig konstante Zahlen erwarten dürfen, als für seine Zersetzlichkeit, insofern bei verschiedenen Bereitungen oder bei verschiedenen Fraktionen derselben Bereitung gelbe Silbersalze von verschiedenem Grade der Reinheit erhalten werden können.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden mit anderen weißen und gelben Silbersalzen wiederholt und auch auf ein Gemenge von ungefähr gleichen Teilen weißen und gelben Salzes ausgedehnt, da man im letzteren Falle, wenn es sich um zwei wesentlich verschiedene Salze handelt, eine weit größere Löslichkeit zu finden erwarten darf als im Falle, wenn die gemengten beiden Salze im wesentlichen dasselbe, nämlich lävulinsaures Silber sind.

- 49·7337 g einer durch sechsständiges Schütteln hergestellten, dann abfiltrierten gesättigten Lösung eines aus Zinksalz durch Fällung bereiteten weißen Silbersalzes enthielten laut Titration mit Rhodanammonium 0·2683 g lävulinsaures Silber. Somit enthalten 100 Teile einer bei 8·5° gesättigten Lösung 0·5395 Teile weißes Silbersalz.

50·0142 *g* einer gleichzeitig durch sechsständiges Schütteln hergestellten, dann abfiltrierten gesättigten Lösung von einem gelben Silbersalze gaben 0·1689 *g* AgCl, entsprechend 0·2627 *g* lävulinsaurem Silber. Daher enthalten 100 Teile der bei 8·5° gesättigten Lösung 0·5252 Teile gelbes lävulinsaures Silber.

Zur Kontrolle wurden die durch 6 Stunden geschüttelten beiden Flaschen, die noch Lösung und ungelöstes Salz enthielten, durch weitere 3 Stunden geschüttelt, dann 15 Stunden stehen gelassen und ihr Inhalt bei 8° abfiltriert.

49·9823 *g* der gesättigten Lösung des obigen weißen Salzes enthielten laut Titration 0·26807 *g*, daher enthalten 100 Teile der bei 8° gesättigten Lösung 0·5363 Teile weißes Salz.

49·9386 *g* der gesättigten Lösung des obigen gelben Salzes lieferten 0·1668 *g* AgCl, entsprechend 0·2594 *g* lävulinsaurem Silber. Daher enthalten 100 Teile der bei 8° gesättigten Lösung 0·5195 Teile gelbes lävulinsaures Silber.

Es wurde nun aus 0·6338 *g* desselben weißen und 0·6341 *g* desselben gelben Silbersalzes, mit denen die vorstehenden Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt worden waren, ein Gemenge hergestellt und dies Gemenge mit 125 *cm*³ Wasser bei 9° durch 6 Stunden geschüttelt.

49·9986 *g* der so hergestellten gesättigten abfiltrierten Lösung lieferten 0·1661 *g* AgCl, entsprechend 0·2583 *g* lävulinsaurem Silber, daher 100 Teile der bei 9° gesättigten Lösung des Gemenges von gleich viel weißem und gelbem Silbersalz 0·5166 *g* lävulinsaures Silber enthalten.

Der in der Schüttelflasche verbliebene Rest von Lösung und von ungelöstem Silbersalze blieb durch 18 Stunden bei 9 $\frac{1}{4}$ ° sich selbst überlassen, wurde dann abfiltriert und der Salzgehalt des Filtrates durch Titrieren mit Rhodanammonium ermittelt. 49·9777 *g* Lösung enthielten 0·2685 *g* lävulinsaures Silber, daher 100 Teile der bei 9 $\frac{1}{4}$ ° gesättigten Lösung 0·5372 Teile Silbersalz enthalten.

Sämtliche Löslichkeitsbestimmungen zeigen, daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit in erheblichem Maße zunimmt. Es wurde daher auch eine Bestimmung bei 99·6° (im siedenden Wasser) ausgeführt, die freilich kein sehr genaues Resultat geben kann, da bei dieser Temperatur unvermeidlicherweise teilweise Zersetzung eintritt. Dazu wurde folgender einfacher Apparat verwendet: In einer Eprouvette *A* befand sich 1 *g* weißes Silbersalz (von der Zersetzlichkeit 19·84%) nebst 10 *g* Wasser. Die Eprouvette war durch einen doppelt durchbohrten Stöpsel geschlossen, in dessen eine Bohrung ein Kühler eingesetzt war, während durch die andere

Bohrung der eine Schenkel einer zweiseitenkeligen Röhre bis nahe an den Grund von *A* herabreichte. Der andere parallele Schenkel, in die Bohrung eines doppelt durchbohrten Stöpsels eingepaßt, tauchte in ein vorher gewogenes leeres Gläschen ein und war an seinem unteren Ende mit einem aus Watte und Leinwand hergestellten Filter ausgerüstet. In die zweite Bohrung des das Wägegglas verschließenden Stöpsels war eine Glasröhre eingesetzt, die in das Glas hineinragte und welche gestattete, entweder Luft einzublasen oder eine Saugwirkung zu üben. Der ganze Apparat wurde in ein mit Wasser gefülltes Becherglas eingesenkt und das Wasser im Sieden erhalten.

Während der zweistündigen Dauer des Versuches wurde ein langsamer Luftstrom durch das Wägegglas und durch *A* geleitet, um durch die Bewegung der aufsteigenden Luftblasen innerhalb *A* die Sättigung zu befördern. Zuletzt wurde in umgekehrter Richtung gesaugt, so daß innerhalb des Wasserbades die Silbersalzlösung aus *A* durch die zweiseitenkelige Röhre und durch das Filter in das Wägegglas floß. Letzteres wurde dann abgenommen, mit dem zugehörigen hohlen Glasstöpsel geschlossen und nach dem Erkalten gewogen.

7·7267 g des bei Siedehitze klaren Filtrates wurden nach der Wägung aus dem Wägegglas herausgespült, mit Salpetersäure angesäuert und mittels Rhodanammonium titriert. Gefunden 0·2605 g lävulinsaures Silber. Daher sind in 100 Teilen der bei 99·6° gesättigten Lösung 3·3714 Teile Silbersalz enthalten oder 100 Teile Wasser lösen bei 99·6° 3·489 Teile weißes Silbersalz.

Ein zweiter, in derselben Weise ausgeführter Versuch ergab: 8·8936 g des bei Siedehitze klaren Filtrates enthielten 0·3174 g weißes Silbersalz, daher 100 Teile der gesättigten Lösung 3·5689 Teile Silbersalz enthalten, oder 100 Teile Wasser lösen 3·7 Teile lävulinsaures Silber.

Zu diesen Bestimmungen ist zu bemerken, daß infolge der beim zweistündigen Erhitzen im Wasserbad unter Silberabscheidung eingetretenen teilweisen Zersetzung die löslichen Zersetzungsprodukte in das Filtrat übergehen, daher dieses nicht ausschließlich aus Wasser und Silbersalz besteht. Doch

dürfte der dadurch entstehende Fehler nicht erheblich sein. Grote und Tollens¹ geben an, daß 1 Teil Silbersalz sich bei 17° in 150 Teilen Wasser löst, daher 100 Teile Wasser 0·666 Teile lösen würden. Conrad² gibt für den Lösungskoeffizienten des lävulinsauren Silbers 0·87 bei 20° an. Diese Angaben stehen mit den oben angegebenen, die sich auf niedrigere Temperaturen beziehen, nicht im Widerspruch.

14. Über die Natur des gelben Silbersalzes.

Schon in der Einleitung wurde die Frage aufgeworfen, ob das gelbe Salz als verunreinigtes lävulinsaures Silber oder als ein damit isomeres Salz zu betrachten sei. Wenn man, gestützt auf die angeführten Versuchsergebnisse, in Erwägung zieht, daß die Löslichkeit des weißen, des gelben und des Gemenges der beiden Silbersalze nahezu gleich gefunden wurde, daß durch Behandlung von weißem oder gelbem Silbersalz mit Methyljodid derselbe Methylester erhalten wird, daß weißes und gelbes Silbersalz beim Kochen mit Wasser dieselben Zersetzungsprodukte geben, daß man das weiße Silbersalz (durch längeres Kochen mit Wasser, noch leichter durch Zusatz von Silberoxyd) in gelbes und andererseits gelbes Salz (durch Behandlung mit Tierkohle) in weißes Salz überführen kann, so darf man wohl mit einem sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß gelbes wie weißes Salz gleichermaßen lävulinsaures Silber ist und daß ersteres von letzterem sich nur durch eine, der Menge nach sehr geringe, verunreinigende Beimengung unterscheidet.

Auch Tollens hat dies angenommen, doch waren damals die ziemlich beträchtlichen Unterschiede zwischen beiden Salzen noch nicht bekannt. Diese Unterschiede bestehen nicht nur in dem verschiedenen Aussehen der Krystalle, sondern insbesondere in der viel größeren (ungefähr doppelt so großen) Zersetzlichkeit des gelben Salzes im Vergleich zum weißen, ferner in der Eigentümlichkeit des gelben Silbersalzes, daß seine Zersetzlichkeit beim Erhitzen mit Wasser bis zur

¹ Liebig's Ann., 175, 190.

² Berl. Ber., 11, 2179.

200fachen Wassermenge (wohl auch noch etwas darüber hinaus) kontinuierlich, und zwar beträchtlich abnimmt, dagegen, wenn es mit mehr als der 300fachen Wassermenge erhitzt wird, unter Abscheidung von kolloidalem Silber wieder sehr stark zunimmt. Das weiße Salz zeigt dieses absonderliche Verhalten nicht, vielmehr nimmt seine Zersetzlichkeit beim Erhitzen mit Wasser von der 20- bis zur 1000fachen Wassermenge kontinuierlich ab. Es ergibt sich aus dieser Gegenüberstellung, daß, um die vom weißen Salz verschiedenen Eigenschaften des gelben Salzes zu bedingen und zu erklären, die in letzterem enthaltene Verunreinigung sehr eigentümlicher Art sein muß; insbesondere ist nicht leicht einzusehen, wie es kommen mag, daß eine sehr geringe Menge dieser Substanz eine verhältnismäßig große Menge lävulinsäuren Silbers zersetzen kann. Um darüber einigermaßen ins klare zu kommen, erschien es vor allem erforderlich, die verunreinigende Substanz wo möglich abzuscheiden und in ihrer zersetzenden Wirkung auf lävulinsäures Silber kennen zu lernen.

15. Die im gelben Silbersalz enthaltene Verunreinigung.

Das gelbe Silbersalz enthält höchst wahrscheinlich eine Spur kolloidalen Silbers, das sich aus der Lösung bei langem Stehen oder auf Zusatz von salpetersaurem Natron als pulveriges Silber abscheidet. Diese geringfügige Verunreinigung übt wohl auf die Farbe des Salzes einen Einfluß, ist aber an der stark erhöhten Zersetzlichkeit des gelben Salzes im Vergleich zum schön krystallisierten weißen Salz nicht wesentlich beteiligt. Wohl haben wir bei Besprechung der starken Zersetzung, die gelbes Salz beim Erhitzen mit der 400fachen oder noch größeren Wassermenge erfährt, hervorgehoben, daß diese auffallend starke Zersetzung von einer sehr sichtlichen Abscheidung von kolloidalem Silber begleitet und, wie wir glauben, dadurch bedingt ist; aber beide Erscheinungen, die starke Zersetzung und das Auftreten des kolloidalen Silbers, sind an die Bedingung der großen Verdünnung geknüpft. Auch ist das in diesem Falle auftretende kolloidale Silber offenbar erst in der Reaktion entstanden und nicht dasjenige, das schon vor der

Erhitzung im ursprünglichen gelben Salz enthalten sein mochte.

Wir haben auch versucht, zu weißem Silbersalz, das wie bei unseren gewöhnlichen Zersetzlichkeitsbestimmungen mit der 20fachen Menge Wasser in zugeschmolzener Röhre durch 24 Stunden im Wasserbad erhitzt werden sollte, vor dem Zuschmelzen des Glasrohres Lösungen von kolloidalem Silber zuzusetzen, um zu ermitteln, ob dadurch die Zersetzlichkeit des weißen Salzes beträchtlich erhöht würde. Eine solche Lösung wurde nach Carey Lea's Vorschrift aus Silbernitrat, Eisenvitriol und zitronensaurem Natron, eine andere durch elektrische Zerstäubung von Silber in Wasser hergestellt. In beiden Fällen trat sogleich beim Hinzufügen der kolloidalen Silberlösung Koagulation des Silbers ein. Eine deutliche Erhöhung der Zersetzlichkeit, die man der Wirkung der zugesetzten kolloidalen Silberlösung in zweifelloser Weise hätte zuschreiben können, ist in keinem Falle beobachtet worden.

Die Spur kolloidalen Silbers, die im gelben Salz enthalten ist, kann daher nicht die Ursache der vom weißen Salze stark abweichenden Eigenschaften des gelben Salzes sein.

Um zu prüfen, ob das gelbe Silbersalz vielleicht eine organische Substanz beigemischt enthalte, welche die Zersetzlichkeit des lävulinsauren Silbers zu beeinflussen und zu erhöhen vermag, versuchten wir, das gelbe Silbersalz mit Äther, dann mit Benzol zu extrahieren.

20 g gelbes Silbersalz, im Soxleth-Apparat durch 8 Stunden mit Äther extrahiert, gaben an diesen eine äußerst geringe Menge halbfester, zum Teil krystallinischer Substanz ab, die an Wasser Spuren einer Säure (vielleicht Lävulinsäure) abgab, dann aber in Kälte wie in Wärme sich in Wasser wie auch in Kalilauge unlöslich erwies, dagegen in Äther wie in Benzol leicht löslich war. Da das obige gelbe Silbersalz an Äther so wenig abgegeben hatte, wurde versucht, dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzol zu schütteln und dieses Verfahren so lang fortgesetzt, als sich noch etwas ausziehen ließ. Die Ausbeute an Extrakt war auch hier ganz unbedeutend. Bei Zusatz von Benzol zur extrahierten Substanz ging ein Teil davon leicht in Lösung, während harte Krystalle zurückblieben, die unter

Bräunung bei 230 bis 235° schmolzen. Da die Menge der, sei es mit Äther, sei es mit Benzol, extrahierten Substanz so gering war, daß sie eine nähere Untersuchung von vornherein ausschloß, begnügten wir uns mit dem Versuch, ob sie auf die Zersetzlichkeit von weißem Silbersalz, wenn 1 g des letzteren mit 20 *cm*³ Wasser durch 24 Stunden im horizontalen zugeschmolzenen Glasrohr einmal ohne, einmal mit Zusatz der extrahierten Substanz erhitzt wird, irgendeinen Einfluß übt. Das Resultat war negativ.

Es wurde auch ein Versuch angestellt, 20 g weißes Silbersalz genau in derselben Weise erst mit Äther, dann mit Benzol zu extrahieren und dabei ungefähr dasselbe Resultat erhalten wie im vorstehenden am gelben Salz durchgeführten Versuch. Das dabei verwendete weiße Silbersalz gab bei der Zersetzlichkeitsbestimmung vor und nach stattgehabter Extraktion dieselbe Zersetzlichkeit.

Was also auch die Substanz sei, die sich aus weißem oder gelbem Silbersalz durch Äther oder Benzol ausziehen läßt und deren Menge äußerst gering ist, auf die Zersetzlichkeit der Silbersalze übt sie keinen Einfluß.

Es wurde nun in der Voraussetzung, daß die im gelben Silbersalz enthaltene Verunreinigung eine Substanz kolloidaler Natur sein könne, der Versuch gemacht, dieselbe durch Osmose von dem krystallinischen Silbersalz zu trennen. Wenn dies gelang, durfte man erwarten, auf diese Weise aus dem gelben Silbersalz weißes zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde einem beiderseits offenen Schlauch aus Erbswurstpapier die Form einer U-Röhre gegeben, eine Lösung von gelbem Silbersalz hineingegossen und der so gekrümmte Schlauch samt seinem Inhalt in ein mit Wasser gefülltes großes Becherglas eingesenkt. Das äußere Wasser wurde oft gewechselt, bis das nach Ablauf von 14 Tagen gewonnene Außenwasser keine Silberreaktion mehr gab. Die vereinigten Außenwässer wurden im Vakuum abgedunstet und der weißlichgraue Salzurückstand auf seine Zersetzlichkeit durch 24stündiges Erhitzen im Wasserbad mit der 20fachen Wassermenge geprüft. Die Zersetzlichkeit betrug jetzt 27·78%, während das für den Versuch verwendete gelbe Silbersalz 41·77% Zersetzlichkeit ergeben

hatte. Es ist also durch Zurückhaltung einer kolloidalen Substanz im Innern der U-Röhre ein bedeutend stabileres Silbersalz gewonnen worden, das aber doch noch nicht die zwischen 19 und höchstens 23% liegende Zersetzlichkeit des schön krystallisierten weißen Silbersalzes aufwies.

Auf der Innenseite der aus Pergamentpapier bestehenden U-Röhre hatte sich ziemlich reichlich Silber ausgeschieden. Der Inhalt der U-Röhre war eine rotgelbe Flüssigkeit, die etwas getrübt war und neben organischer Substanz etwas Silber sowie auch Spuren von Chlorsilber enthielt.

In einem zweiten Versuch wurden zirka 5 g gelbes Salz (Zersetzlichkeit 40·73%) in 1 l Wasser gelöst und die Lösung auf zwei aus sorgfältig gereinigtem Erbswurstpapier hergestellte U-Röhren verteilt, die in Wasser eingesenkt wurden. Die ersten 3 l des zeitweilig gewechselten Außenwassers, in welches die Hauptmenge des Silbersalzes aus den beiden U-Röhren hineindiffundiert war, wurden im Vakuum verdunstet, die Diffusion unter häufigem Wechsel des Außenwassers aber so lang fortgesetzt, bis das Außenwasser keine Silberreaktion mehr gab.

Der durch Verdunstung der ersten 3 l Außenwasser erhaltene grauweiße, stellenweise gelbliche Rückstand von Silbersalz wurde zur Beseitigung von etwa anhängender Lävulin-säure mit Äther gewaschen und dann auf seine Zersetzlichkeit geprüft, die zu 34·69% gefunden wurde. Die Stabilität des Silbersalzes hatte auch in diesem Versuch, wenn auch in geringerem Grade als im vorhergegangenen Versuch, zugenommen, war aber doch noch von derjenigen des schönen weißen Silbersalzes weit entfernt.

Die in den beiden U-Röhren schließlich zurückgebliebene Lösung war stark gelb gefärbt und wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen im Gewicht von 2·402 g eingedunstet. Sie war trüb und fluoreszierend und enthielt eine Spur kolloidalen Silbers. 0·4689 g dieser Flüssigkeit wurden im Vakuum ganz zur Trockene verdunstet und hinterließen 0·0045 g Rückstand, woraus sich für die 2·402 g der konzentrierten Lösung ein Gehalt von 0·02305 g gelöster Substanz berechnet. Fügt man dazu noch 0·0038 g schon früher ausgeschiedener, an Abdampfschalen haftender Substanz, so ergibt sich, daß die 5 g gelben

Silbersalzes 0·02685 g kolloidaler Substanz (zum Teil wohl kolloidales Silber, hauptsächlich aber braune organische Substanz), d. i. zirka $\frac{1}{2}\%$ enthalten haben. Es galt nun festzustellen, ob die durch Dialyse vom lävulinsauren Silber getrennte kolloidale Substanz die Eigenschaft besitzt, die Zersetzlichkeit von reinem lävulinsauren Silber beträchtlich zu erhöhen. Die zu diesem Zweck angestellten Versuche, in welchen wechselnde Mengen Wasser und wechselnde Mengen der kolloidalen Substanz auf stets dasselbe weiße Silbersalz, dessen Zersetzlichkeit 20·71% betrug, zur Wirkung gebracht wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die kolloidale Substanz wurde in Form der erwähnten Lösung vom bekannten Gehalt zugesetzt und ihre Menge aus dem Volumen der zugesetzten Lösung berechnet. Erhitzungsdauer 24 Stunden im Wasserbad.

Weißes Silbersalz	Wasser	Kolloidale Substanz	Zersetztes Salz	Unzersetz- tes Salz
			in Prozenten des ursprünglichen Salzes	
0·9765 g	20 g (1 : 20)	0·0045 (1 : 0·0045)	29·98	70·00
0·2434	50 (1 : 200)	0·004 (1 : 0·016)	9·44	90·96
0·4992	400 (1 : 800)	0·0008 (1 : 0·0016)	3·39	97·06
0·4991	400 (1 : 800)	0·003 (1 : 0·006)	7·39	92·16
0·4918	400 (1 : 800)	0·004 (1 : 0·008)	11·68	88·68

Die in den Kolonnen »Wasser« und »kolloidale Substanz« in Klammer gesetzten Zahlen zeigen das Verhältnis von Salz zu Wasser, respektive zu der Quantität kolloidaler Substanz an.

Bei den ersten beiden Versuchen wurden horizontal liegende Glasröhren, bei den folgenden drei Versuchen Glaskolben verwendet. Nur beim letztangeführten Versuch wies eine aufgetretene dunkelgrüne Färbung des Kolbeninhaltes auf entstandenes kolloidales Silber hin.

Wenn die vorstehend durch Dialyse abgeschiedene kolloidale Substanz wirklich jener Körper ist, der, wenn er dem weißen Salz beigemischt wird, ihm die Eigenschaften des

gelben Salzes verleiht, so dürfte man erwarten, daß in den vorstehenden Versuchen das angewandte weiße Silbersalz infolge des Zusatzes das Verhalten des gelben Salzes zeigen würde, nur insofern vielleicht modifiziert, als dieses Verhalten durch größeren oder kleineren Zusatz kolloidaler Substanz in verschiedener Weise beeinflusst sein kann.

Die Tabelle zeigt, daß bei dem Verhältnis von 1 Salz zu 20 Wasser durch den Zusatz von 0·0045 kolloidaler Substanz die Zersetzlichkeit von 20·71 auf 29·98% erhöht worden ist. Daß beim Verhältnis von 1 Salz zu 200 Wasser die Zersetzlichkeit bedeutend herabgedrückt wurde, steht mit dem Verhalten des gelben Salzes in Übereinstimmung. Dagegen stehen mit diesem Verhalten nicht in Übereinstimmung die drei folgenden Versuche, in denen 800 Wasser auf 1 Salz neben von 0·0016 bis zu 0·008 kolloidaler Substanz zur Verwendung kamen. Denn bei 1 Salz zu 800 Wasser zeigt gelbes Salz eine auffallend starke Zersetzung, die von Bildung kolloidalen Silbers begleitet und wahrscheinlich dadurch veranlaßt ist, während hier keine starke Zersetzung eintrat. Beim Verhältnis von 1 Salz zu 800 Wasser und zu 0·0016 zugesetzter kolloidaler Substanz betrug die Zersetzung nur 3·39%, d. i. ungefähr die Zersetzung, wie sie ohne den Zusatz beim weißen Salze, das mit 800 Wasser erhitzt wird, eingetreten wäre. Bei stärkerem Zusatz von kolloidaler Substanz (0·006 bis 0·008) stieg allerdings die Zersetzung auf 7·39 und 11·68%, blieb aber doch noch weit hinter der beim gelben Salze bei 1 zu 800 Wasser beobachteten Zersetzung zurück. Auch war nur beim letzten der Versuche eine Andeutung von Bildung kolloidalen Silbers zu bemerken. Vielleicht wäre bei reichlicherem Zusatz der durch Dialyse erhaltenen kolloidalen Substanz die für gelbes Salz charakteristische starke Zersetzung unter gleichzeitiger Bildung von kolloidalem Silber eingetreten?

Überblickt man die angeführten, durch Anwendung von Dialyse gewonnenen Resultate, so ergibt sich, daß die angestrebte Spaltung des gelben Silbersalzes in seine präsumierten zwei Bestandteile, nämlich rein weißes lävulinsaures Silber einerseits und andererseits eine in kleiner Menge vorhandene kolloidale Substanz, welche die Eigenschaften des weißen

Salzes so stark beeinflusst, daß es zu gelbem Salz wird, in unvollkommener Weise erreicht worden ist. Das nach außen diffundierte Silbersalz war stabiler als das ursprüngliche gelbe Salz, aber noch keineswegs rein weißes Silbersalz und die in der Pergamentpapier-U-Röhre zurückgebliebene kolloidale Substanz zeigte weißem Salze gegenüber minder kräftig zersetzende Wirkung, als man erwarten durfte. Immerhin schien eine Fortsetzung dieser Versuche nicht aussichtslos. Wir haben jedoch darauf verzichtet, weil wir ein anderes Verfahren gefunden haben, das rascher unser hauptsächliches Ziel erreichen ließ, nämlich die im gelben Silbersalz enthaltene, das Silberlävulat verunreinigende Substanz abzuscheiden, welche durch die Eigenschaft charakterisiert ist, die Zersetzlichkeit des weißen Silbersalzes beträchtlich zu erhöhen.

Dieses Verfahren bestand darin, aus gelbem Silbersalz mittels Salzsäure, unter Vermeidung eines Überschusses, das Silber als Chlorsilber auszufällen, das Filtrat bis zur Sirupkonsistenz einzuengen und dann mit Äther auszuschütteln, wobei die Lävulinsäure in den Äther übergeht, während eine geringe Menge brauner Substanz, die noch weiter mit Äther gewaschen wurde, als in Äther unlöslich zurückbleibt. Diese Substanz, wenn sie nicht durch Erhitzen oder im Vakuum scharf getrocknet worden, am besten, wenn sie noch von etwas Wasser durchfeuchtet ist, löst sich leicht in Wasser und übt selbst in kleiner Menge eine stark zersetzende Wirkung auf weißes Silbersalz, so daß die Annahme gerechtfertigt ist, daß sie es ist, welche dem weißen Silberlävulat die Eigenschaften des gelben Salzes und insbesondere die bedeutend gesteigerte Zersetzlichkeit mitteilt. Wenn sie, besonders in der Wärme, scharf getrocknet wird, verliert sie mehr und mehr ihre Löslichkeit in Wasser, wodurch auch ihre zersetzende Wirkung auf lävulinsaures Silber beeinträchtigt wird. Sie ist in Alkohol schwer, in Kali oder Ammoniak leicht löslich.

Mit einer auf die beschriebene Weise aus 50 g gelbem Silbersalz (das bei 24stündigem Erhitzen von 1 g mit 20 g Wasser die Zersetzlichkeit von 41.77% gezeigt hatte) dargestellten, in Äther unlöslichen, in Wasser löslichen braunen Substanz wurden die folgenden Versuche vorgenommen.

0·9978 g weißen Silbersalzes (Zersetzlichkeit 20·93%) wurden mit 20 cm³ Wasser unter Zusatz von 0·0099 g im Vakuum getrockneter brauner Substanz im zugeschmolzenen Rohre durch 24 Stunden im Wasserbad erhitzt. Die Zersetzung betrug 47·2%. Die Zersetzung ist also durch den Zusatz von 1 cg brauner Substanz um mehr als 26% gesteigert worden.

1·0032 g desselben weißen Salzes wurden mit 20 cm³ Wasser unter Zusatz von 0·0033 g brauner Substanz durch 24 Stunden wie vorstehend erhitzt. Zersetzung 35·14%. Die Zersetzung ist hier, wo nur ein Drittel der im vorhergehenden Versuch zugesetzten Menge brauner Substanz verwendet wurde, noch immer um mehr als 14% gesteigert worden.

Wenn es sich um Gewinnung der die Zersetzung des lävulinsauren Silbers in so hohem Maße steigernden enzymartig wirkenden braunen Substanz handelt, ist es nicht nötig, erst gelbes Silbersalz darzustellen. Es genügt, auf 1 Äquivalent Lävulinsäure etwa 1¹/₄ bis 1¹/₂ Äquivalent Silberoxyd zu verwenden und mit Wasser durch etwa 8 bis 10 Stunden¹ zu kochen, vom ausgeschiedenen Silber abzufiltrieren und aus dem Filtrat das Silber mit Salzsäure möglichst vollständig auszufällen, doch so, daß keine freie Salzsäure in die Lösung übergeht, weil selbe die braune Substanz unlöslich zu machen scheint.² Das Filtrat vom Chlorsilber, in das leicht auch etwas Chlorsilber übergeht, wird erst in der Wärme, dann im Vakuum abgedampft und der Rückstand behufs Entfernung der Lävulinsäure mit Äther ausgezogen, wobei die braune Substanz ausfällt und ungelöst zurückbleibt. Dieselbe ist amorph und besitzt

¹ Längeres Kochen ist für die Ausbeute entschieden günstiger als kürzeres. Während des Kochens entwickelt sich immerfort Kohlensäure. Dabei sind, wie später gezeigt wird, schwer angreifbare Gefäße (Platin, gutes Porzellan) zu verwenden.

² Bemerkenswert und wohl auf die Gegenwart und Wirkung der braunen Substanz zurückzuführen ist die Erscheinung, daß im Augenblick, wo das lävulinsäure Silber durch den allmählichen Zusatz von Salzsäure eben vollständig in Chlorsilber übergeführt ist, der schon ausgeschiedene Niederschlag von Chlorsilber verschwindet und die Flüssigkeit, indem sie gleichmäßig weiß und undurchsichtig wird, das Aussehen von Milch annimmt, ohne daß man Chlorsilberteilchen darin unterscheiden könnte. Erst auf Zusatz von Salzsäure oder von lävulinsaurem Silber scheidet sich neuerdings Chlorsilber ab. Ein sehr geringer Zusatz von lävulinsaurem Silber ist empfehlenswerter, doch gelingt es auch dann nicht leicht, ein klares Filtrat zu gewinnen.

nicht nur gegenüber lävulinsaurem Silber stark reduzierende Eigenschaften. So wird ammoniakalische Silberlösung von ihr schon in der Kälte reduziert.

1·0039 g weißes Silbersalz (Zersetzlichkeit 20·93%) wurde mit 20 cm^3 Wasser unter Zusatz von 0·0554 g der, wie vorstehend beschrieben bereiteten, braunen reduzierenden Substanz im zugeschmolzenen Rohre durch 24 Stunden im Wasserbad erhitzt. Die Zersetzung betrug 64·69%, ist also, allerdings unter dem Einfluß von 5½ cg brauner Substanz, um fast 44% erhöht worden.

Es wurde ferner versucht, ob die Umwandlung von weißem in gelbes Silbersalz, welche wohl schon durch bloßes Erhitzen mit Wasser allein, aber nur sehr langsam bewirkt wird, durch Zusatz der braunen reduzierenden Substanz sehr rasch herbeigeführt werden kann. Zu diesem Zwecke wurden 3 g weißes Silbersalz in 100 cm^3 Wasser in der Hitze gelöst und zirka 1 cg der braunen Substanz zugesetzt, wodurch augenblicklich starke Silberausscheidung eintrat. Nach dem Zusatz wurde die Erwärmung nur noch durch 5 Minuten fortgesetzt und dann vom Silber abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierte das Silbersalz zwar nur schwach gelb gefärbt, aber in den für das gelbe Salz charakteristischen haarförmigen, gebogenen Nadeln aus. 1·0005 g dieses Salzes, mit 20 cm^3 Wasser durch 24 Stunden im Wasserbad im zugeschmolzenen horizontalen Rohr erhitzt, ergaben 37·33% Zersetzung, während das für den Versuch verwendete weiße Salz unter den gleichen Umständen 20·93% Zersetzung gezeigt hatte.

Wie groß der Einfluß der braunen reduzierenden Substanz ist, zeigte sich besonders deutlich bei einem Parallelversuch, bei welchem 3 g desselben weißen Silbersalzes mit 100 cm^3 Wasser (ohne Zusatz von brauner Substanz) durch 5½ Stunden gekocht wurden. Es trat nur geringe Silberabscheidung ein und aus dem Filtrat krystallisierte das Salz in schönen weißen Tafeln aus, deren Zersetzlichkeit zu 23·48% gefunden wurde, also nur wenig höher als die Zersetzlichkeit 20·93% des zum Versuch verwendeten weißen Salzes. Hätte man statt 5½ Stunden nur 5 Minuten gekocht, wie es bei dem Versuch mit Zusatz von brauner Substanz geschehen war, so wäre überhaupt keine merkliche Steigerung der Zersetzlichkeit aufgetreten.

Obgleich an der Identität von Acetopropionsäure mit der käuflichen, aus Zucker dargestellten Lävulinsäure kein Zweifel besteht, schien es doch von einigem Interesse festzustellen, ob die braune reduzierende Substanz auch aus synthetischer Aceto- β -propionsäure erhalten werden kann; denn da sie beim Kochen der käuflichen Lävulinsäure mit Wasser und Silberoxyd nur in sehr kleiner Menge entsteht, konnte man an die Möglichkeit denken, daß sie vielleicht aus einer Verunreinigung der aus Zucker dargestellten Lävulinsäure und nicht aus dieser Säure selbst bei der obigen Reaktion hervorgeht.

Die synthetische Aceto- β -propionsäure wurde nach Conrad¹ dargestellt, darauf mit Wasser und Silberoxyd gekocht und genau in der Weise behandelt, wie für die Gewinnung der braunen reduzierenden Substanz aus käuflicher Lävulinsäure beschrieben worden ist. In der Tat wurde dieselbe Substanz erhalten und durch Einwirkung von 0·0051 g davon auf 1·0138 g weißes Silbersalz (von 19·84% Zersetzlichkeit), die zusammen mit 20 cm³ Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 24 Stunden im Wasserbad erhitzt wurden, eine Zersetzung von 35·8%, also eine Steigerung der Zersetzlichkeit um 16% bewirkt.

Die braune reduzierende Substanz ist in Wasser ziemlich leicht mit brauner Farbe löslich, kann aber freilich auch, z. B. durch Trocknen bei 100°, in eine schwerlösliche Form übergehen. Man konnte es daher für möglich halten, daß sich diese Substanz aus dem gelben Silbersalz durch wiederholtes Ausziehen mit kleinen Wassermengen vom schwerlöslichen Silbersalz würde trennen lassen, so daß schließlich ein viel minder zersetzliches, vielleicht sogar rein weißes Silbersalz mit der Zersetzlichkeit von zirka 20% zurückbleiben würde. Der Versuch hat gezeigt, daß dies nicht gelingt. 14 g gelbes Silbersalz (Zersetzlichkeit 49·5%) wurden in der Reibschale mit 20 cm³ Wasser verrieben, eine halbe Stunde damit stehen gelassen, dann die Lösung abgesaugt und dieses Verfahren zehnmal wiederholt. Das zurückbleibende Silbersalz erwies sich nach diesem zehnmaligen Auslaugen im Aussehen wie in der Zersetzlichkeit, die nun 50·04% gefunden wurde, unverändert.

¹ Liebig's Ann., 188, 222.

Die vereinten zehn wässerigen Auszüge verhielten sich wie eine gewöhnliche Lösung vom gelben Salz und lieferten bei Behandlung mit der äquivalenten Menge Salzsäure usw. die braune reduzierende Substanz.

Aus diesem Versuche folgt, daß die braune reduzierende Substanz nicht als solche, wenigstens nicht in der leicht löslichen Form, im gelben Silbersalz enthalten ist, sondern daß sie entweder in ihrer schwer löslichen Form mit dem lävulin-sauren Silber gemengt oder daß sie damit zu einer schwer löslichen losen Verbindung vereint oder endlich, daß sie eine schwache Säure ist und als schwer lösliches Silbersalz, in kleiner Menge dem lävulinsaurigen Silber beigemischt, das gelbe Salz bildet.

Es wurde auch der Versuch gemacht, ob und was sich aus reinem weißem Silbersalz gewinnen läßt, wenn man es derselben Behandlung unterwirft, bei der aus gelbem Silbersalze die braune reduzierende Substanz erhalten wird. In der Tat wurde aus 12 g weißem Silbersalze (Zersetzlichkeit 20·93%) eine minimale Menge weißer, flockiger, in Äther unlöslicher Substanz gewonnen, welche, als sie mit 0·9989 g desselben weißem Silbersalzes und mit 20 *cm*³ Wasser durch 24 Stunden erhitzt wurde, die Zersetzlichkeit des Salzes von 20·93% auf 26·99% steigerte. Trotz der weißen Farbe dürfte diese aus weißem Salze gewonnene, zersetzend wirkende Substanz mit der aus gelbem Salz gewonnenen braunen Substanz entweder identisch sein oder ihr sehr nahe stehen. Doch gewinnt man aus weißem Salz noch viel weniger davon als aus gelbem. — Die freie Lävulinsäure enthält keine derartige Verunreinigung; denn als 20 g davon in Wasser gelöst, die Lösung auf Wasserbad abgedampft, der Rückstand mit Äther behandelt wurde, blieb keine in Äther unlösliche Substanz zurück.

Nachdem die auffallend starke silberabscheidende Wirkung festgestellt war, welche die braune Substanz auf weißes lävulin-saures Silber übt und es als nahezu sicher gelten konnte, daß die viel stärkere Zersetzung, welche gelbes lävulinsaures Silber im Vergleich zum weißen Salze beim Erhitzen mit Wasser erleidet, auf einen kleinen Gehalt von brauner Substanz im

gelben Salze zurückzuführen ist, war es von Interesse zu ermitteln, ob die braune Substanz eine ähnlich stark zersetzende Wirkung wie auf lävulinsaures Silber auch auf andere organisch saure Silbersalze ausübt. Zu diesem Zwecke wurde essigsäures Silber mit der 20fachen Menge Wasser im zugeschmolzenen, horizontal liegenden Glasrohre durch 24 Stunden einmal mit, einmal ohne Zusatz von etwas brauner Substanz im Wasserbad erhitzt, wobei sich etwas Silber abschied. Einerseits wurde die Menge des unzersetzten Silberacetates im Filtrat vom ausgeschiedenen Silber, andererseits die Menge des ausgeschiedenen Silbers nach Lösung in Salpetersäure, in beiden Fällen durch Titrieren mit Rhodan ammonium bestimmt.

	Zersetztes Salz	Unzersetztes Salz
	in Prozenten des verwendeten Silberacetates	
0·972 g Silberacetat ohne Zusatz ..	1·250/0	98·550/0
0·974 g Silberacetat mit Zusatz von 0·0033 g brauner Substanz	3·79	97·97

Der Versuch zeigt, daß die braune reduzierende Substanz auf Silberacetat zwar eine reduzierende Wirkung, aber nur in sehr schwachem Maße geübt hat.

Wenn man diese Tatsache und zugleich die andere Tatsache in Erwägung zieht, daß sehr kleine Mengen derselben braunen Substanz verhältnismäßig große Mengen von lävulinsaurem Silber unter Abscheidung von Silber zu zersetzen vermögen, — daß ferner durch längeres Erhitzen von weißem lävulinsaurem Silber mit Wasser die braune Substanz entsteht und das weiße in gelbes Salz verwandelt —, daß die stärkere Zersetzung des gelben Salzes auf dem Gehalte von etwas brauner Substanz beruht, so wird man zu dem Schlusse gedrängt, daß die starke Wirkung der braunen Substanz gerade auf lävulinsaures Silber dadurch hervorgerufen wird, daß sie einerseits reduzierend wirkt, wobei sie selbst wohl oxydiert wird, andererseits aber in dem Zersetzungsprozeß, zu dem sie beiträgt, sich immer neu bildet. Das ist der

Grund, warum kleine Mengen brauner Substanz sehr viel lävulinsaures Silber, aber nur recht wenig essigsäures Silber zu zersetzen vermögen.

Es ist mehrfach erwähnt worden, daß bei dem Zersetzungsprozeß, der beim längeren Kochen von lävulinsaurem Silber (weißem oder gelbem) mit Wasser oder von Lävulinsäure mit Silberoxyd und Wasser eintritt, außer metallischem Silber und freier Lävulinsäure stets auch Kohlensäure und eine ölige (übrigens in viel Wasser lösliche) Flüssigkeit erhalten werden, deren Geruch in großer Verdünnung angenehm, im konzentrierten Zustande sehr stechend ist. Die ölige Flüssigkeit enthält einen Körper, der mit Hydroxylamin Diacetyldioxim liefert, also wahrscheinlich Diacetyl ist; was für Verbindungen außer Diacetyl in der öligen Flüssigkeit noch enthalten sein mögen, ist bisher nicht festgestellt. Beim Aufbewahren wird sie dicklich und nimmt eine dunklere Färbung an. Sie mag wohl der Ausgangspunkt für die Bildung der braunen reduzierenden Substanz sein, die aus ihr durch einen Kondensationsprozeß hervorgehen dürfte, wenn sie nicht der Flüssigkeit in dem Maß, als sie sich bildet, durch Abdestillieren entzogen wird, wie es bei der Gewinnung des flüchtigen riechenden Öles beschrieben wurde. Indem die braune Substanz sich entweder als solche oder, wofern sie eine Säure ist, in Form von Silbersalz dem noch unzersetzten Teile weißen lävulinsauren Silbers beimischt, verwandelt sie letzteres in leicht zersetzliches, mehr oder minder gelbes Silbersalz.

Die braune reduzierende Substanz wurde, obgleich sie keine Garantie bietet, eine einheitliche reine Substanz zu sein, der Elementaranalyse unterworfen, um ihre Zusammensetzung und dadurch vielleicht ihre Beziehung zur Lävulinsäure, aus der sie hervorgeht, kennen zu lernen.

0·1888 g in Wasser löslicher, im Vakuum getrockneter brauner Substanz gaben
0·2979 g CO₂, 0·0788 g H₂O und hinterließen 0·0317 g Asche.

Dies entspricht 43·03% Kohlenstoff, 4·67% Wasserstoff und 16·79% Asche. Auffallend ist der große Gehalt an Asche,¹ die zum größten Teil aus

¹ Aus dem großen Aschengehalt ergibt sich für künftige Bereitungen der braunen Substanz, daß dabei möglichst schwer angreifbare Gefäße (Platin, Porzellan) zu verwenden sind.

Chlorkalium, etwas Aluminiumoxyd und Kieselsäure sowie Spuren von Eisen bestand und offenbar aus den Glaskolben her stammt, in welchen die Lävulinsäurelösung mit Silberoxyd längere Zeit gekocht worden war, ehe mit Salzsäure das Silber ausgefällt wurde. Nimmt man an, daß diese Asche mit demselben Gewicht in der analysierten braunen Substanz enthalten war, so würde sich deren Sauerstoffgehalt mit 35.51% berechnen, und wenn man die Asche abzieht, würde sich für die organische Substanz ein Gehalt von 51.71% C, 5.61% H und 42.68% O berechnen, entsprechend dem Atomverhältnis $C_{18}H_{24}O_{11}$ oder $C_5H_8\frac{1}{2}O_3$, was von der Zusammensetzung der Lävulinsäure $C_5H_8O_3$ sich durch verminderten Wasserstoffgehalt unterscheidet.

Es ist früher gezeigt worden, daß die braune reduzierende Substanz die Zersetzung von weißem Silbersalz in hohem Maße steigert, wenn sie bei dem Verhältnis von 1 Salz auf 20 Wasser damit erhitzt wird. Es ist andererseits ermittelt worden, daß die Zersetzung von gelbem Salz durch Wasser bei Siedehitze bei dem Verhältnis 1 Salz zu 200 Wasser sehr viel geringer ist als bei 1 zu 20 Wasser, was den Gedanken nahelegt, daß die im gelben Salz enthaltene braune Substanz bei starker Verdünnung viel weniger zersetzend wirkt als bei 1 zu 20 Wasser, — ferner daß bei 1 Salz zu 400 oder noch mehr Wasser das Silber kolloidal zur Ausscheidung kommt und dann wieder sehr starke Zersetzung auftritt. Bei weißem Silbersalze wird bei steigender Verdünnung die Zersetzung immer mehr herabgesetzt (doch tritt diese Erscheinung deutlich nur bei Benutzung von Glaskolben, nicht von Glasröhren auf).

Mit Rücksicht auf diese Beobachtungen bot es einiges Interesse, die Wirkung der braunen reduzierenden Substanz auf weißes Silbersalz bei dem Verhältnis von 1 Salz zu 200 und zu 800 Wasser kennen zu lernen.

Mit dem Verhältnis von 1 Salz zu 200 Wasser wurden die folgenden Versuche angestellt, in welchen unter Zusatz von verschiedenen (kleinen) Mengen brauner Substanz je $\frac{1}{4}$ g weißes Silbersalz (Zersetzlichkeit 19.84%) mit 50 cm^3 Wasser durch 24 Stunden im zugeschmolzenen, horizontal im Wasserbade liegenden Rohr erhitzt wurde.

Zugesetzte braune Substanz	Zersetztes Salz in Prozenten des ursprünglichen Salzes	Unzersetztes Salz
0·0013 g	16·82%	81·84%
0·0027	14·92	84·27
0·0051	14·99	84·61
0·009	15·08	84·12

Die letzten drei Bestimmungen haben trotz wechselnder Mengen brauner Substanz fast genau übereinstimmende Zersetzungsergebnisse gegeben. Alle vier Versuche stimmen darin überein, daß sie eine etwas (um 3 bis 4·8%) schwächere Zersetzung ergeben haben als jene (nämlich 19·84%), welche an demselben weißen Silbersalze durch bloße Wirkung der 20fachen Wassermenge, ohne Zusatz brauner Substanz, bei 24stündigem Erhitzen beobachtet worden ist.

Die einfachste Erklärung für diesen Befund ist wohl die, daß die braune Substanz, welche die Zersetzung des weißen Silbersalzes beim Erhitzen mit der 20fachen Wassermenge sehr stark erhöht, bei der 200fachen Wassermenge keine merkliche Wirkung äußert. Die geringe Herabsetzung der Zersetzung wäre dem Einflusse der größeren Wassermenge dann zuzuschreiben.

Es wäre aber auch noch eine andere Erklärung möglich, nämlich, daß die braune Substanz die Wirkung übt, das weiße in gelbes Silbersalz überzuführen, wodurch seine Zersetzlichkeit von 19·84% auf zirka 40% (nämlich bei 1 Salz auf 20 Wasser) erhöht würde, daß aber diese erhöhte Zersetzlichkeit nicht zum Vorschein kommt, weil bei der 200fachen Wassermenge die Zersetzlichkeit des gelben Salzes sehr stark herabgedrückt wird, so daß es ganz plausibel erscheint, bei diesem Grade der Verdünnung an einem gelben Salze die Zersetzlichkeit von zirka 15% zu beobachten.

Mag man die erste oder zweite Erklärung gelten lassen, so hat der Befund der Wirkung von brauner Substanz auf weißes Silbersalz bei Gegenwart der 200fachen Wassermenge nichts Auffälliges.

Viel überraschender sind die Versuchsergebnisse bezüglich Wirkung der braunen Substanz auf weißes Silbersalz in Gegenwart der 800fachen Wassermenge. Nimmt man an, daß in dieser sehr verdünnten Lösung die braune Substanz keine Wirkung übt, so wäre zu erwarten, daß infolge der großen Verdünnung eine nur sehr geringe Zersetzung eintritt. Nimmt man aber an, daß die braune Substanz doch die Wirkung übt, das weiße Salz in gelbes zu verwandeln, so sollte im Sinne früherer Erfahrungen sich kolloidales Silber bilden und zugleich eine sehr starke Zersetzung Platz greifen.

Zu den nachstehend angeführten Versuchen wurden zugeschmolzene Glaskolben benutzt, welche, beschickt mit je 0·5 g weißem Silbersalz (Zersetzlichkeit 21·14% bei 1 Salz zu 20 Wasser), 400 cm^3 Wasser und mit verschiedenen Mengen brauner Substanz durch 24 Stunden im Wasserbad erhitzt wurden.

Zugesetzte braune Substanz	Zersetztes Salz in Prozenten des ursprünglichen Salzes	Unzersetztes Salz
0·002 g	58·93%	41·09%
0·0053	11·01	88·50
0·009	7·11	92·27

Hier drängt sich die überraschende Wahrnehmung auf, daß die Zersetzung um so schwächer ausfällt, je mehr braune Substanz zugesetzt worden ist. Bei dem mit 0·002 g brauner Substanz durchgeführten Versuche zeigte die Lösung nach dem Erhitzen genau dasselbe Aussehen wie ähnlich verdünnte Lösungen von gelbem Silbersalze nach dem Erhitzen gezeigt hatten; sie war undurchsichtig, graubraun und enthielt offenbar reichlich kolloidales Silber. Dieser Versuch ist also leicht zu erklären durch die Annahme, daß mit etwas brauner Substanz versetztes weißes Silbersalz sich genau so verhält wie gelbes Silbersalz.

Bei dem Versuche mit Zusatz von 0·0053 g brauner Substanz wies das Aussehen des Kolbeninhaltes nach dem Erhitzen auch auf Anwesenheit von kolloidalem Silber hin, doch war

offenbar davon viel weniger vorhanden als im vorstehend besprochenen Versuch und damit mag wohl die sehr viel geringere Zersetzung in Zusammenhang stehen. Endlich bei dem Versuche mit Zusatz von 0·009 g brauner Substanz schien kein oder höchstens sehr wenig kolloidales Silber sich gebildet zu haben und betrug die Zersetzung nur 7·11%.

Diese Versuche, für die eine weitere experimentelle Bestätigung (zu der keine Zeit blieb) vielleicht wünschenswert wäre, scheinen in bezug auf die eigentümliche Erscheinung, daß gelbes Salz, wenn es mit mehr als 300 Wasser erhitzt wird, kolloidales Silber abscheidet und zugleich eine auffallend starke Zersetzung erleidet, folgendes darzutun: Gelbes lävulin-saures Silber, wenn es mit 20 bis 200 Wasser auf 1 Teil Salz im Wasserbad erhitzt wird, scheidet Silber zum größten Teil als schwarzes Pulver und höchstens zum kleinen Teil in kolloider Form ab; dabei nimmt die Menge der Silberabscheidung (also der Zersetzung überhaupt) mit steigender Wassermenge fortwährend und in starkem Maß ab, so daß sie bei 20 Wasser am größten, bei 200 Wasser am kleinsten ist. Dabei spielt die braune, reduzierend wirkende Substanz, die in kleiner Menge im gelben Salz enthalten ist und sich während des Zersetzungsprozesses immer neu bildet und oxydiert wird, eine wesentliche Rolle. Sie scheint bei größerer Verdünnung (also bei 200 Wasser) weniger reduzierend zu wirken, vielleicht auch in geringerer Menge zu entstehen. Steigt aber die Wassermenge, mit der 1 Teil gelbes Salz erhitzt wird, auf 400 oder noch höher, so übt die braune Substanz die Wirkung, daß das metallische Silber sich nur mehr zum kleinen Teil als Pulver, zum größten Teil aber in kolloidaler Form abscheidet, und dies kolloidale Silber übt dann (wohl infolge seiner großen Oberfläche) die stark zersetzende Wirkung auf lävulinsaures Silber, welche beim Erhitzen des gelben Salzes mit der 400fachen oder 1000fachen Wassermenge beobachtet wird.

Daß nicht die große Verdünnung allein, sondern auch die braune Substanz für die Abscheidung des Silbers in kolloidaler Form maßgebend ist, ergibt sich daraus, daß weißes, reines lävulinsaures Silber beim Erhitzen mit der 400- oder auch 1000fachen Wassermenge nur pulveriges und nicht kolloidales

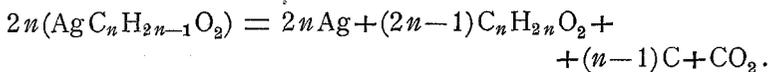
Silber abscheidet, während zugleich die Zersetzung (somit die Silberabscheidung) mit steigender Wassermenge sehr gering wird.

Die angeführten Versuche zeigen aber, daß für die zu starker Zersetzung führende Abscheidung von Silber in kolloidaler Form die zwei bisher erkannten Bedingungen, nämlich große Verdünnung und Gegenwart der reduzierend wirkenden braunen Substanz noch nicht genügen. Noch eine dritte Bedingung muß erfüllt werden, denn auch das Quantum der braunen Substanz im Verhältnis zum Silbersalz und zum Wasser hat, soweit man bisher urteilen kann, wesentliche Bedeutung. Laut dem in der Tabelle obenan stehenden Versuch erlitt weißes Silbersalz bei dem Verhältnis von 1 g Salz zu 800 Wasser und zu 0·004 g brauner Substanz eine fast 59% betragende Zersetzung und war reichlich kolloidales Silber entstanden, während bei Zusatz von 0·01 g oder 0·018 g brauner Substanz bei sonst gleichen Umständen eine viel geringere Zersetzung eingetreten und viel weniger kolloidales Silber gebildet worden war.

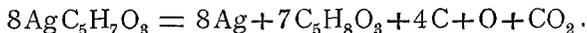
Die eigentümliche Erscheinung, daß ein größerer Zusatz von brauner Substanz eine Verringerung der Zersetzung (weil weniger kolloidales Silber sich bildet) zur Folge hat, gilt natürlich nur für die großen Verdünnungen, denn bei dem Verhältnis von 1 Salz zu 20 Wasser wird durch Vermehrung der braunen Substanz, z. B. wenn man dieselbe gelbem Silbersalz, das ja ohnehin schon braune Substanz enthält, zusetzt, keine Verringerung, sondern eine Verstärkung der Zersetzung herbeigeführt. Als zu 1·0004 g gelbem Silbersalz (Zersetzlichkeit 40·73%) nebst 20 cm^3 Wasser noch 0·008 g brauner Substanz zugefügt und im Wasserbade durch 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wurden, betrug die Zersetzung 56·77%, während 43·20% unzersetzten Salzes zurückblieben. Durch den Zusatz der braunen Substanz zu gelbem Silbersalz in Gegenwart der nur 20fachen Wassermenge ist also die Zersetzlichkeit um 16% erhöht worden.

16. Der chemische Prozeß der Zersetzung des lävulinsäuren Silbers durch Wasser unter Einfluß von Wärme oder Licht.

Über den chemischen Prozeß, der beim Erhitzen von lävulinsäurem Silber mit Wasser sich langsam, und zwar mit immer abnehmender Geschwindigkeit vollzieht, doch bei hinreichend langem Erhitzen im Wasserbade zu vollständiger Zersetzung führt, kann man sich verschiedene Vorstellungen machen. Die Zersetzung, welche Silbersalze organischer Säuren beim Erhitzen mit Wasser erleiden, sind oft gleich oder doch ähnlich der Zersetzung, welche dieselben Salze bei der trockenen Destillation erfahren und die für fette Säuren wenigstens annähernd nach der Gleichung¹ verläuft:



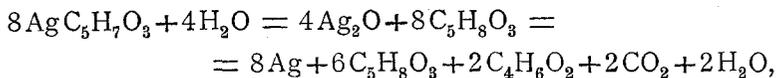
Auf lävulinsäures Silber angewendet:



Metallisches Silber, freie Lävulinsäure, Kohlensäure sind als Zerfallsprodukte des lävulinsäuren Silbers beim Erhitzen mit Wasser nachgewiesen. Kohlenstoff als solcher scheidet sich nicht ab, auch entwickelt sich kein Sauerstoff. Dagegen bildet sich, wahrscheinlich unter Mitwirkung der Elemente des Wassers, eine ölige, stark riechende Substanz, die wohl nicht einheitlich ist, aber, insofern sie mit Hydroxylamin Diacetyldioxim liefert, wahrscheinlich Diacetyl enthält.

Man könnte sich das Auftreten der freien Lävulinsäure bei der durch Erhitzen mit Wasser hervorgerufenen Zersetzung ihres Silbersalzes auch durch teilweise Hydrolyse des Silbersalzes erklären, wobei ein Teil der freiwerdenden Lävulinsäure durch Einwirkung des Silberoxydes, das zu Silber reduziert wird, der Oxydation unterliegen würde. So könnte für den hydrolysierten Teil des Silbersalzes ungefähr die Gleichung gelten:

¹ Iwig und Hecht, Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 238; Kachler, Monatshefte für Chemie, 12, 338. — Lieben, Ber. der Deutschen chem. Ges., 25, 1188.



welche von der Abscheidung des Silbers, von der Bildung freier Lävulinsäure, des Diacetyls und der Kohlensäure Rechen-schaft gibt.

Mag nun der Zersetzungsprozeß in der einen oder anderen hier angedeuteten Weise verlaufen, jedenfalls bildet sich dabei neben metallischem Silber und freier Lävulinsäure, die als Hauptprodukte auftreten, Kohlensäure und eine stark riechende ölige Substanz, die höchst wahrscheinlich Diacetyl enthält. Kohlensäure entsteht nur in kleiner Menge, doch kann ihre Menge erhöht werden, wenn man beim Erhitzen von Lävulin-säure mit Silberoxyd und Wasser zeitweise immer neue Mengen Silberoxyd einträgt und je länger man das Erhitzen fortsetzt.

Die stechend riechende Substanz, die, wofern sie nicht sofort aus der Lösung abdestilliert wird, wohl der Ausgangs-punkt für Bildung der in 15. besprochenen stark reduzierend wirkenden braunen Substanz ist, wird stets nur in kleiner Menge (was natürlich auch für die daraus entstehende braune Substanz gilt) erhalten, sei es, weil überhaupt nur wenig davon entsteht, sei es, weil sie in den Zersetzungsprozeß stark ein-greift, bei ihrer Einwirkung auf lävulinsaures Silber zerstört, aber immer neu gebildet wird, so daß sie im Schoße der Lösung sich niemals anhäufen kann. Ob die starke Einwirkung und die Regeneration der reduzierend wirkenden braunen Sub-stanz auch bei starker Verdünnung, z. B. bei 200 oder bei 1000 Teilen Wasser auf 1 Teil lävulinsaures Silber statthat, darf wohl bezweifelt werden, da tatsächlich der chemische Prozeß der Einwirkung von Wasser bei 100° auf lävulinsaures Silber bei den großen Verdünnungen sehr abgeschwächt auf-tritt. Bei dem Verhältnis von 200 Wasser auf 1 weißes Silber-salz (siehe 15.) wird auch bei Zusatz von reduzierender brauner Substanz eine etwas schwächere Zersetzung beobachtet als bei 20 Wasser, ohne braune Substanz, erfolgt. Die Abnahme der Zersetzung ist wohl Folge der größeren Verdünnung, zeigt aber zugleich, daß bei 200 Wasser die zersetzende Wirkung

der reduzierenden braunen Substanz sich nicht oder nur mehr sehr wenig geltend macht. Damit steht nicht im Widerspruch, daß bei gelbem Silbersalz die Einwirkung des siedenden Wassers zwar bei 200 Wasser auf 1 Salz eine sehr viel schwächere ist als bei 20 Wasser, daß aber bei 400 Wasser die Zersetzung wieder sehr stark wird. Diese stärkere Zersetzung, die nur bei gelbem, nicht bei weißem Salze sich einstellt, wird nicht direkt durch das siedende Wasser, noch durch die reduzierende braune Substanz, sondern durch einen neu hinzutretenden Umstand herbeigeführt. Das metallische Silber nämlich, das bei der Zersetzung des weißen Silbersalzes durch siedendes Wasser sich als schwarzgraues Pulver am Boden absetzt, scheidet sich beim gelben Silbersalze, wenn die Wassermenge das 300fache der Salzmenge übersteigt, zum großen Teil in kolloidaler Form ab, wodurch die Lösung im reflektierten Licht graubraun trüb, im durchfallenden Licht durchsichtig rot erscheint. Dies kolloidale Silber ist nun allem Anschein nach, wohl durch Wirkung seiner großen Oberfläche, die Ursache der stark gesteigerten Zersetzung, die bei dem Verhältnis von 300 Wasser zu 1 Salz, noch stärker bei 400 oder noch mehr Wasser Platz greift. Wohl bildet sich bei gelbem Salz auch bei weniger als der 300fachen Wassermenge etwas kolloidales Silber, doch offenbar nur wenig, so daß seine zersetzende Wirkung gegenüber der zersetzungshemmenden Wirkung, welche durch von 20 bis 200 Wasser fortschreitende Verdünnung hervorgerufen wird, nicht in Betracht kommt. Für die reichliche Abscheidung von Silber in kolloidaler Form und für dessen zersetzende Wirkung ist es wesentlich, daß gelbes (nicht weißes) Silbersalz, somit etwas von der braunen reduzierenden Substanz, deren Menge, nach 15, jedoch nur gering sein darf, zugegen sei, ferner daß die Verdünnung mindestens 300 Wasser auf 1 Salz (günstiger ist noch stärkere Verdünnung) betrage. Versucht man, in der Absicht, einen direkten Nachweis für die zersetzende Wirkung des kolloidalen Silbers zu erbringen, einer Lösung von 1 weißem Silbersalz in 20 Wasser eine Lösung von kolloidalem Silber (siehe 15.) zuzusetzen, so tritt sogleich Koagulation des kolloidalen Silbers ein und beim darauf folgenden Erhitzen

scheidet sich weder kolloidales Silber aus, noch tritt starke Zersetzung ein.

Setzt man dem Wasser, mit dem lävulinsaures Silber erhitzt wird, salpetersaures Natrium zu, so wird bei weißem wie bei gelbem Salz die Zersetzung stark verringert und insbesondere wird beim gelben Salz die auffallende Erscheinung ganz beseitigt, daß bei dem Verhältnis von mehr als 300 Wasser auf 1 Salz die Zersetzung im Vergleich zur Einwirkung von 100 oder 200 Wasser wieder stark zunimmt, während sich zugleich reichlich kolloidales Silber bildet. Die Bildung des letzteren wird eben durch den Zusatz von Natriumnitrat verhindert und damit entfällt die dadurch bedingte starke Zersetzung.

Woran liegt es aber, daß überhaupt die Zersetzung sowohl bei weißem wie insbesondere bei gelbem Salz (wenn man von der durch kolloidales Silber bei entsprechend starker Verdünnung bewirkten absieht) in dem Maße geringer wird, als die Menge des darauf einwirkenden Wassers größer wird?

Die einfachste Erklärung, wenn es sich um das gelbe Salz handelt, liegt wohl in der Annahme, daß die im gelben Salz enthaltene braune reduzierende Substanz in starker Verdünnung, also z. B. bei 200 Wasser auf 1 Salz, sehr viel weniger zersetzend einwirkt als bei 20 Wasser; auch kann es wohl sein, daß bei dieser Verdünnung sie in dem chemischen Prozeß nicht oder nur in verringertem Maße wieder neu gebildet wird. Ähnliches gilt auch vom weißen Silbersalz, das ja beim Erhitzen mit Wasser unter langsamer Bildung von brauner reduzierender Substanz allmählich in gelbes Salz sich verwandelt.

Daß der Zersetzungsprozeß beim Erhitzen von lävulinsaurem Silber mit Wasser bei fortgesetztem Erhitzen zwar bis zu vollständiger Zersetzung weiterschreitet, aber sich mit kontinuierlich abnehmender Geschwindigkeit vollzieht, erklärt sich, wie schon in 5. besprochen wurde, durch zweierlei Umstände. Erstens wird durch fortschreitende Zersetzung des Salzes die Lösung immer verdünnter, zweitens mischt sich allmählich freie Lävulinsäure der Lösung bei; beide Umstände wirken hemmend auf die Zersetzung.

Was die Einwirkung des Tageslichtes auf Lösung von lävulinsaurem Silber bei gewöhnlicher Temperatur anlangt, so hat sich laut 11. ergeben, daß bei weißem Salz im Laufe langer Zeit eine sehr geringe Silberabscheidung (immerhin mehr als im Dunkel) eintritt, vergleichbar etwa der Wirkung ganz kurzen Erhitzens. Zwar auch nur langsam und schwach, aber doch erheblich stärker macht sich die Wirkung des Lichtes auf Lösung von gelbem Salz geltend. Indem sich ein Niederschlag von Silber abscheidet, tritt zugleich allmähliche Entfärbung der gelben Lösung ein und bemerkenswerterweise gewinnt das in Lösung bleibende Silbersalz an Stabilität, wie wenn ein sehr langsam sich vollziehender Übergang von gelbem Salz in das stabilere normale weiße Salz stattfände. Man könnte sich demnach vorstellen, daß, ähnlich wie durch Wärmewirkung gelbes Salz infolge seines Gehaltes an reduzierender brauner Substanz stärker zersetzt wird als weißes Silbersalz, so auch die Lichtwirkung sich in gleicher Weise, wenn auch viel schwächer, äußert, daß aber zwischen Wärme- und Lichtwirkung ein wesentlicher Unterschied darin besteht, daß bei ersterer das kleine Quantum brauner Substanz in dem stattfindenden chemischen Prozeß zwar oxydiert wird, sich aber immer neu bildet, während bei der Lichtwirkung die Regeneration unterbleibt. Auf diese Weise würde sich erklären, daß die gelbe Salzlösung sich langsam entfärbt und daß das gelöste Salz infolge teilweiser, eventuell vollständiger Zerstörung der braunen Substanz allmählich in das stabilere weiße Silbersalz sich verwandelt. Ob bei hinreichend langer oder intensiver Lichtwirkung eine solche vollständige Verwandlung in weißes Salz erfolgt, erscheint möglich, ist aber nicht sicher erwiesen.

In 11. ist auch dargelegt, daß aus einer im Dunkel gehaltenen konzentrierten Lösung von gelbem Salz sich allmählich Silber in kolloidaler Form ausscheidet. Ähnliches kann (siehe 5.) auch durch Wärmewirkung geschehen, aber nur aus einer verdünnten Lösung, in der auf 1 Salz mindestens 300 Wasser kommen.

Auf gelbes oder weißes Silbersalz in fester Form (ohne Wasser) übt Licht kaum eine Wirkung aus.

17. Ergebnisse der Untersuchung.

Die Ergebnisse¹ der vorstehenden Untersuchung lassen sich ungefähr wie folgt zusammenfassen:

I. Das schon lang bekannte weiße Silbersalz der Lävulinsäure widersteht nicht unzersetzt der Einwirkung kochenden Wassers, wie man bisher angenommen hat, sondern erleidet allmählich eine Zersetzung, als deren Hauptprodukte metallisches Silber und freie Lävulinsäure, daneben in geringer Menge Kohlensäure und eine stark riechende ölige Substanz auftreten, die sich auf Kosten von Lävulinsäure bilden (siehe 1. und 4.). Zugleich geht der noch unzersetzt gebliebene Teil des weißen Silbersalzes nach und nach in gelbes Silbersalz über (siehe 4.).

II. Mit dem Ausdruck »gelbes Silbersalz« wird hier ein Salz bezeichnet, das sich in der Zusammensetzung nicht oder nur sehr wenig vom weißen Salz unterscheidet, in gebogenen Nadelchen, die oft zu gelben Krystallwarzen vereinigt sind, krystallisiert und besonders dadurch charakterisiert ist, daß es beim Erhitzen mit Wasser unter genau gleichen Umständen wie das weiße Salz eine viel stärkere (meist ungefähr doppelt so starke) Zersetzung erleidet. Die Zersetzungsprodukte sind dieselben wie beim weißen Salze (siehe 1. sowie 4. und 5.).

III. Das gelbe Salz wird am leichtesten durch längeres Erhitzen von wässriger Lävulinsäurelösung mit einem mäßigen Überschuß von Silberoxyd erhalten (siehe 3.). Aus derselben reinen Lävulinsäure kann, je nach der Dauer des Erhitzens mit Silberoxyd und Wasser und je nachdem eine unzureichende oder überschüssige Menge von Silberoxyd zur Wirkung gebracht wird, weißes oder gelbes Silbersalz erhalten werden.

IV. Das gut krystallisierte weiße Mercurisalz der Lävulinsäure scheidet, mit Wasser einige Zeit erhitzt, metallisches Quecksilber ab, scheint sich also ähnlich wie Silbersalz zu verhalten (siehe 12.).

¹ Gern ergreife ich die Gelegenheit des Abschlusses dieser Untersuchung, um den Herren Dr. M. Kohn und Dr. Zerner meinen Dank auszusprechen für die willkommene Unterstützung, die sie mir bei Ausführung der für einzelne Teile dieser Arbeit erforderlichen Experimente und Analysen zuteil werden ließen.

V. Die Zersetzung des weißen wie des gelben Silbersalzes wächst mit steigender Temperatur und mit der Dauer des Erhitzens, wird aber außerdem noch durch vielerlei Umstände beeinflusst. Sie wird (mit einer noch zu besprechenden Ausnahme, siehe VIII) geringer, je größer die Wassermenge ist, die man zur Wirkung bringt, — wird größer, in je feinerer Verteilung sich das Salz befindet (wenigstens in solchen Fällen, wo die Wassermenge zur vollständigen Lösung des Salzes nicht ausreicht), — ist größer beim Erhitzen im horizontal als im vertikal gestellten zugeschmolzenen Glasrohr oder als im Glaskolben, wenn 1 Teil Salz mit 20 Teilen Wasser im Wasserbad erhitzt wird, — wächst mit der Größe der von der Lösung benetzten Glasfläche, — wächst mit der größeren Berührungsfläche von Salz und Wasser, — nimmt ab, wenn dem mit Silbersalz erhitzten Wasser Natriumnitrat (Natriumsulfat wirkt ähnlich) zugesetzt wird (siehe 4. und 5.).

VI. Das weiße Silbersalz kann durch längeres Kochen mit Wasser, rascher durch Zusatz von Silberoxyd, in gelbes (siehe 4. und 7.), das gelbe durch Tierkohle (allerdings unter erheblichem Verlust) in weißes Salz übergeführt werden (siehe 6.).

VII. Ein mit gelbem Silbersalz vorgenommener Versuch (der ohne Zweifel auch für weißes gilt) zeigte, daß durch lang fortgesetzte Erhitzung im Wasserbad vollständige Zersetzung herbeigeführt werden kann; doch schreitet keineswegs die Zersetzung proportional der Erhitzungsdauer fort, sondern nimmt an Geschwindigkeit fortwährend ab. Diese Abnahme wird durch die fortschreitende Abnahme der Salzmenge relativ zu Wasser und zweitens durch die freiwerdende Lävulinsäure hervorgerufen (siehe 5. und 8.).

VIII. Während beim weißen Silbersalz bei 24stündigem Erhitzen im Wasserbad die Zersetzung um so geringer ausfällt, je mehr Wasser darauf einwirkt (von 20 bis 1000 Wasser auf 1 Salz) und dieselbe Erscheinung in noch verstärktem Maße beim gelben Salze (von 20 bis 200 Wasser auf 1 Salz) zu beobachten ist, tritt beim Erhitzen von 1 g gelbem Salze mit 300 und noch evidentere mit 400 bis 1000 Wasser überraschenderweise eine sehr starke Zersetzung ein, die sogar stärker ist als die bei 20 Wasser wahrgenommene. Zugleich beobachtet man,

daß das metallische Silber, das bei der Zersetzung des weißen Silbersalzes sich stets, und zwar bei jedem Grade der Verdünnung, als pulveriger dunkler Niederschlag absetzt, bei der Einwirkung von mehr als 300 Wasser auf 1 gelbes Salz in kolloidalen Form zur Ausscheidung kommt. Man kann kaum zweifeln, daß die starke Zersetzung mit der Bildung von kolloidalem Silber (wohl infolge von dessen großer Oberfläche) im Zusammenhang steht (siehe 5.). Für den Unterschied zwischen weißem und gelbem Silbersalz muß also zu den schon angeführten Unterschieden:

1. viel größere Zersetzlichkeit des gelben Salzes durch kochendes Wasser,

2. verschiedenes Aussehen in Farbe und Form der Kristalle, noch hinzugefügt werden

3. die Eigentümlichkeit des gelben Salzes, daß seine Zersetzlichkeit beim Erhitzen mit Wasser bei Anwendung von 20 bis 200 Wasser auf 1 Salz beständig abnimmt, dagegen von 300 bis 1000 Wasser unter Ausscheidung von kolloidalem Silber beträchtlich größer wird.

IX. Die durch Erhitzen mit Wasser eintretende Zersetzung des lävulinsauren Silbers wird durch Zusatz von Silberoxyd, das dabei seinen Sauerstoff abgibt, bedeutend erhöht, wobei übrigens die Menge des zugesetzten Wassers auch eine wesentliche Rolle spielt (siehe 7.). Umgekehrt wird durch einen Zusatz von freier Lävulinsäure (ähnlich wirkt auch Bernsteinsäure) die Zersetzung bedeutend verringert (siehe 8.).

X. Die schon in I. erwähnte stark riechende, ölige Substanz, die sich in kleiner Menge beim Erhitzen von lävulinsaurem Silber mit Wasser oder von Lävulinsäurelösung mit Silberoxyd bildet, ist im Überschuß von Wasser löslich, kann abdestilliert und durch fraktionierte Destillation vom begleitenden Wasser getrennt werden. Sie scheint nicht ganz einheitlicher Natur zu sein, liefert aber mit Hydroxylamin Diacetyldioxim, daher sie Diacetyl oder einen ähnlich konstituierten Körper, der mit Hydroxylamin das Dioxim gibt, enthalten muß. Sie entsteht durch Oxydation aus Lävulinsäure und ihre Bildung ist von Kohlensäureentwicklung begleitet (siehe 9.).

XI. Weißes oder gelbes lävulinsaures Silber, der trockenen Destillation aus einem Metallbad unterworfen, gibt bei 250 bis 260° stürmische Kohlensäureentwicklung und liefert ein stechend riechendes Rohdestillat, das zum größten Teil aus freier Lävulinsäure besteht, aber auch etwas Essigsäure, sogenanntes Angelicalacton und eine flüchtigste Fraktion enthält, die stark an die in X. besprochene ölige Substanz erinnert und so wie diese mit Hydroxylamin Diacetyldioxim (aber in noch geringerer Ausbeute) liefert (siehe 10.).

XII. Tageslicht übt; selbst im Laufe von 9 Monaten, auf eine konzentrierte Lösung von weißem Silbersalz nur eine sehr geringe Wirkung aus, die sich durch Abscheidung eines sehr geringen pulverigen Niederschlages von Silber kundgibt. Immerhin ist die Silberabscheidung vier- bis fünfmal so groß als bei einer gleichen, während derselben Zeit im Dunkel aufbewahrten Lösung. Eine zwar auch nur schwache, aber doch relativ viel stärkere Wirkung übt das Tageslicht auf konzentrierte Lösung vom gelben Silbersalz aus. In gleicher Zeit ist die Silberabscheidung beträchtlich stärker und zugleich tritt Entfärbung der gelben Lösung ein. Auch gewinnt das gelöste Salz an Stabilität, als wenn das gelbe Salz sich allmählich in das stabilere weiße Salz verwandeln würde. Eine während derselben Zeit von 9 Monaten im Dunkel aufbewahrte Lösung vom gelben Salze hatte etwas Silber in kolloidaler Form ausgeschieden (siehe 11.).

XIII. Die Bestimmung der Löslichkeit vom weißen und vom gelben Silbersalz sowie von einem Gemenge der beiden Salze hat annähernd übereinstimmende Resultate geliefert, so daß man, darauf gestützt, mehr Grund hat, die beiden Salze für identisch als für verschieden zu halten (siehe 13.).

XIV. Weißes sowie gelbes Silbersalz geben mit Jodmethyl denselben Ester (lävulinsaures Methyl, siehe 12.).

XV. Mit Rücksicht auf die Frage, ob das gelbe Salz sich nur durch eine kleine Verunreinigung vom weißen Salz unterscheidet oder ob es das Salz einer mit Lävulinsäure isomeren Säure sei, hat die Untersuchung folgendes ergeben: In Anbetracht, daß gelbes und weißes Silbersalz, mit Wasser erhitzt, dieselben Zersetzungsprodukte geben (siehe 4. und 5.), daß sie wechsel-

seitig ineinander übergeführt werden können (siehe 1., 4., 6.), daß sie jedes einzeln oder miteinander gemengt annähernd die gleiche Löslichkeit zeigen (siehe 13.), daß sie mit Jodmethyl denselben lävulinsauren Methylester geben (siehe 12.), darf wohl geschlossen werden, daß beide Salze lävulinsaures Silber sind und daß die allerdings bedeutenden, in VIII. angeführten Unterschiede zwischen ihnen auf eine im gelben Salz enthaltene, der Menge nach geringe Verunreinigung des lävulinsauren Silbers zurückzuführen sind (siehe 14.).

XVI. Um der im gelben Silbersalz enthaltenen Verunreinigung habhaft zu werden, wurde mit negativem Erfolg versucht, das gelbe Salz wiederholt mit kleinen Mengen Wasser oder mit Äther oder mit Benzol zu extrahieren. Nicht ganz aussichtslos gestaltete sich der Versuch, mittels Dialyse einer gelben Silbersalzlösung das lävulinsaurer Silber von einer eventuellen kolloidalen Verunreinigung zu trennen. Rascher aber wurde das Ziel erreicht, indem aus der gelben Salzlösung das Silber mit der äquivalenten Menge Salzsäure ausgefällt, das Filtrat auf ein sehr geringes Volumen eingengt und dann mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die freigewordene Lävulinsäure wurde vom Äther aufgenommen, während eine geringe Menge einer in Äther unlöslichen, braunen, amorphen Substanz zurückblieb, welche die Eigenschaft besaß, wenn sie mit weißem Silbersalz und 20 Wasser im Wasserbad erhitzt wird, eine auffallend starke Zersetzung hervorzurufen. Bequemer erhält man dieselbe braune Substanz durch Kochen von Lävulinsäurelösung mit mehr als der äquivalenten Menge Silberoxyd, darauf folgendes Ausfällen mit Salzsäure usw. Diese braune Substanz, obgleich ihre Menge im gelben Salze nur gering ist, muß als Ursache der stark veränderten Eigenschaften des gelben Salzes im Vergleich zum weißen Salze betrachtet werden. Sie übt auf essigsaures Silber nur eine sehr schwach reduzierende Wirkung. Sie entsteht wahrscheinlich aus der stark riechenden, öligen Substanz, die in dem Zersetzungsprozeß des lävulinsauren Silbers mit Wasser sich in kleiner Menge bildet. Sie besitzt die Eigenschaft, wenn sie mit sehr verdünnter Lösung von weißem Silbersalz erhitzt wird und wenn ihre Menge nur etwa $\frac{1}{2}\%$ des lävulinsauren Silbers beträgt, das Silber in kolloidaler

Form auszuscheiden, was starke Zersetzung hervorruft, während dies bei größerer Menge brauner Substanz nicht mehr statthat (siehe 15.).

XVII. Der chemische Prozeß, der beim Erhitzen von lävulinsaurem Silber mit Wasser sich vollzieht, könnte vielleicht als analog der Zersetzung aufgefaßt werden, die bei der trockenen Destillation vieler Silbersalze organischer Säuren statthat, wobei metallisches Silber und die regenerierte organische Säure als Hauptprodukte, ferner Kohlensäure und Kohlenstoff erhalten werden. Statt Kohlenstoff würde in diesem Falle die stark riechende, ölige Substanz auftreten.

Vielleicht könnte man auch an eine teilweise Hydrolyse des gelösten Salzes denken, bei der das Silberoxyd, durch seinen Sauerstoff oxydierend, auf einen Teil der freigewordenen Lävulinsäure einwirken würde.

Aus der stark riechenden, öligen Substanz mag durch Kondensation die reduzierend wirkende, braune Substanz hervorgehen, die entweder als solche oder, wofern sie eine Säure ist, vielleicht als schwerlösliches Silbersalz neben lävulinsaurem Silber im gelben Salz enthalten ist. Sie besitzt stark reduzierende Eigenschaften und wird in dem chemischen Prozeß zwischen lävulinsaurem Silber und heißem Wasser dem Anschein nach einerseits veroxydiert, andererseits immer wieder neu erzeugt. Bei großer Verdünnung wirkt sie viel schwächer ein, wird vielleicht auch nicht mehr regeneriert (siehe 16.).

Tageslicht übt bei gewöhnlicher Temperatur auf Lösung von weißem wie gelbem Silbersalz eine der Wärme einigermassen ähnliche, aber außerordentlich viel schwächere Wirkung aus. Doch besteht zwischen beiden Wirkungen ein erheblicher Unterschied darin, daß Licht aus einer Lösung vom gelben Silbersalz wohl langsam Silber ausscheidet, daß aber das gelöste Silbersalz zugleich stabiler wird, wie wenn die braune reduzierende Substanz allmählich durch unter Silberabscheidung erfolgende Oxydation verschwinden würde, während sie bei der Wärmewirkung nicht verschwindet, sondern in dem chemischen Prozeß wahrscheinlich immer neu gebildet wird (siehe 11. und 16.).
