aus eingetrockneter Mutterlauge sublimirt es von selbst in weissen flimmernden Blättchen, die sich an der Oberfläche der Masse absetzen.

Im Ganzen scheint die Ersetzung von SHO_3 durch ΘH und der Austritt von CH_3 ziemlich gleichzeitig zu erfolgen, und es gelang durch früheres Unterbrechen der Schmelzung weder Sulfoparaoxybenzoësäure noch Methylprotocatechusäure abzuscheiden.

Was die Versuche zur Darstellung der Methyl- und Aethylprotocatechusäure betrifft, mit denen ich augenblicklich beschäftigt bin, so erwähne ich nur, dafs die Reaction innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen zu verlaufen scheint, indem ich fast jedesmal statt der erwarteten Säure ein Oel von sehr angenehmem, an Guajacol erinnerndem Geruch erhielt, das höchst wahrscheinlich aus Methylprotocatechusäure unter Austritt von CO_2 entstanden war.

Aus Aethyl- oder Bimethylprotocatechusäure müfste auf diese Weise ein Oel entstehen, das identisch oder isomer mit Veratrol oder Kreosol wäre. Ich hoffe Nächstens darüber berichten zu können.

Ueber die Zersetzung des Silberacetats durch Jod und durch höhere Temperatur; von K. Birnbaum.

Wiederholt war das Verhalten der Silbersalze gegen Jod Gegenstand von Untersuchungen, welche Weltzien früher im hiesigen Laboratorium ausführte. Im Jahre 1854 *) erklärte

*) Diese Annalen XCI, 43.

er die Einwirkung von Jod auf Silbernitrat nach der Reaction, welche Sainte-Claire Deville für die Zersetzung dieses Salzes durch Chlor aufstellte. Im Jahre 1860 aber *) zeigte er, daß bei der erwähnten Zersetzung des Silbernitrates kein freier Sauerstoff auftrete, daß sich vielmehr Silberjodat bilde und zugleich Untersalpetersäure entstehe:

Bei Gelegenheit dieser Untersuchung unterwarf er auch Silberacetat und Silberbenzoat der Einwirkung von Jod, in der Hoffnung, in dieser Reaction einen Weg zur Darstellung der Anhydride von einbasischen Säuren zu haben. Dann hätte der Proceß nach der Gleichung verlaufen müssen: $2 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag} + 2 \text{J} = 2 \text{AgJ} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + \text{O}$. Bei dem Versuche trat jedoch Essigsäurehydrat resp. Benzoësäure auf, die Untersuchung führte aber nicht zu dem erwähnten Ziele und wurde deshalb aufgegeben.

In neuester Zeit hat nun Bourgoin **) gezeigt, daß bei der Electrolyse der Hydrate und Salze von fetten Säuren am negativen Pole das basische Element, am positiven Pole dagegen das Anhydrid der Säure und Sauerstoff abgeschieden werden, daß aber diese letzten beiden so auf einander einwirken, daß das Hydrat der fetten Säure neben gasförmigen Producten gebildet wird. So gab Ameisensäure $2 \text{CH}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 + \text{O}$, und $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$. Entsprechend müßte Essigsäure liefern: $2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + \text{O} + \text{H}_2$, und $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_2$. Diese letzte Reaction konnte Bourgoin nicht verwirklichen; er bestätigte durch seine Beobachtungen wesentlich die früheren Angaben von Kolbe, die Oxydation des Anhydrids verlief also nicht nach der obigen Gleichung. Offen-

*) Diese Annalen XCV, 222.

**) Compt. rend. LXV, 892 u. 998; Bullet. soc. chim. VIII, 74.

bar sind ganz ähnliche Verhältnisse bei der Zersetzung von Silberacetat durch Jod; auch hier wird dem Salze das basische Element entzogen, der Rest zerfällt auch hier unter Bildung von Essigsäurehydrat; es wäre also möglich, daß hier wirklich die in der oben gegebenen Gleichung angedeutete Oxydation des Essigsäureanhydrids einträte, daß also bei dieser Reaction Methylen sich bildete. Gern folgte ich deshalb der Aufforderung meines verehrten früheren Vorstandes, diese Frage durch Fortsetzung seiner früheren Versuche zu entscheiden. Weltzien hat seine Ansichten über diesen Gegenstand in einer Mittheilung an Prof. A. W. Hofmann niedergelegt, welche in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin, 2. Jahrgang S. 335 abgedruckt ist.

Als flüchtige Producte bekam ich bei der Einwirkung von Jod auf Silberacetat eine Flüssigkeit und ein Gasgemenge, das zum größten Theile aus Kohlensäure bestand, neben dieser aber ein brennbares Gas enthielt. Die Reaction, bei der diese Producte sich bilden, ist eine sehr lebhaft. Schon bei gewöhnlicher Temperatur riecht ein Gemisch von trockenem Silberacetat und Jod stark nach Essigsäure; bei ganz schwachem Erwärmen tritt aber eine heftige Reaction ein, die sich durch die ganze Masse fortpflanzt. Um diesen Proceß zu mäßigen und die Flüssigkeit, sowie das von Kaliumhydrat nicht absorbirte Gas in größerer Menge zu bekommen, wurde ein Gemisch, das auf zwei Molecule Silberacetat ein Molecule Jod (J_2) enthielt, und in dem etwa 50 Grm. Silberacetat enthalten waren, in einer langen weiten Glasröhre portionenweise erwärmt, die Producte der Reaction durch eine U-Röhre, welche in einer Kältemischung sich befand, geleitet und das hier nicht condensirte Gas unter Quecksilber geführt. Vor dem Versuche wurde der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt, und dann, während das Gemisch erwärmt wurde, das Gas über Quecksilber und Kalilauge aufgefangen.

Nach der Reaction fand sich in dem U-Rohre eine Flüssigkeit, die von mit übergegangenem Jod braun gefärbt war. Das freie Jod wurde durch Schütteln mit Quecksilber entfernt. Aus der so entfärbten Flüssigkeit konnten durch fractionirte Destillation zwei Bestandtheile isolirt werden. Die Destillation begann bei 55° , dann blieb die Temperatur einige Zeit zwischen 55° und 58° constant; darauf aber stieg das Thermometer rasch über 100° und es ging nun zwischen 115° und 120° der Rest der Flüssigkeit über. Dieser letzte nur kleine Theil besaß den charakteristischen Geruch des Essigsäurehydrats, der Siedepunkt war auch der dieser Verbindung. Da einige Tropfen dieser Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt mit Silbernitrat die unter dem Mikroskop leicht zu erkennenden Krystalle von Silberacetat gaben, eine andere Menge der Flüssigkeit aber in einem Kältegemisch zu einer krystallinischen Masse erstarrte, so kann es keinem Zweifel unterworfen sein, daß bei der Reaction Essigsäurehydrat entstand. Der zuerst übergegangene Theil wurde, um jede Spur von freier Essigsäure zu beseitigen, mit einigen Tropfen Wasser und einigen Krystallen von Natriumcarbonat geschüttelt, dann wieder destillirt, das Destillat über Chlorcalcium getrocknet und schließlich rectificirt. Zwischen 56° und 58° ging jetzt die ganze Menge über. Schon dieser Siedepunkt, so wie der angenehme ätherische Geruch der Flüssigkeit machte es wahrscheinlich, daß sich hier Essigsäuremethylether gebildet habe; eine Verbrennung, nach der die Substanz 48,4 pC. Kohlenstoff und 8,5 pC. Wasserstoff enthielt, bestätigte diese Annahme.

Das Gas liefs ich einige Stunden über Kalilauge stehen, um es von Kohlensäure zu befreien; dann wurde es eingeschmolzen. Es brannte mit leuchtender Flamme und besaß einen unangenehmen, an Elayl erinnernden Geruch. Als ich unter anderen Versuchen auch eine mit dem Gase gefüllte

Röhre unter einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür öffnete, trat die Flüssigkeit sofort in das Rohr ein und es bildete sich der charakteristische Niederschlag von Acetylenkupfer. Nicht die ganze Menge des Gases wurde von der Kupferlösung absorhirt; der nicht absorbirte Theil brannte mit nicht leuchtender Flamme. Die gasometrischen Analysen zeigten, dafs das Gas ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff war. Nachdem eine Quantität des Gases in einem Eudiometer durch eine Kalikugel von den letzten Spuren der Kohlensäure befreit war, nahm es auf 0° und 1 Meter Druck reducirt den Raum von 5,50 Vol. ein. Das Gas wurde dann mit Luft und Sauerstoff verpufft, es trat dabei eine Contraction von 8,36 Vol. ein, eine Kalikugel absorbirte aber aus den Verbrennungsproducten 5,4 Vol. Kohlensäure.

Zur Analyse angewandt 5,50 Vol. bei 0° und 1 MM.

Contraction 8,36 " " 0° " 1 "

CO₂ 5,4 " " 0° " 1 "

Machen wir die höchst wahrscheinliche Annahme, das Gas enthalte keinen Sauerstoff, so entsteht die Contraction durch das Verschwinden des brennbaren Gases und des zur Verbrennung des Wasserstoffs erforderlichen Sauerstoffs. Letzterer ist dann $8,36 - 5,50 = 2,86$ Vol. Die gesammte verbrannte Sauerstoffmenge ist also $2,86 + 5,40 = 8,26$ Vol. Wenn nun x die Volumeinheit des verbrannten Gases bezeichnet, so lassen sich die Volumverhältnisse bei der Verbrennung der obigen Gemenge durch die Gleichung ausdrücken:

$$5,50 x + 8,26 O_2 = 5,40 CO_2 + 5,72 H_2O, \text{ oder}$$

$$x + 1,5 O_2 = 0,98 CO_2 + 1,04 H_2O, \text{ woraus}$$

$$x = 0,49 C + 1,04 H_2.$$

Das Gas enthält also sehr nahe so viel Kohlenstoff, wie ein gleiches Volum CO₂, und sehr wenig mehr Wasserstoff, wie ein gleiches Volum H₂. Dieses Verhältnifs findet sich nur bei

einem Gemenge aus nahezu gleiche Raumtheilen Acetylen und Wasserstoff.

In der That ließen sich aus 40,93 Volumeinheiten des Gases durch eine mit ammoniakalischer Lösung von Kupferchlorür getränkte Kohlenkugel 21,26 Volumeinheiten absorbiren. Nachdem das rückständige Gas durch eine Phosphorsäurekugel von Wasser und Ammoniak befreit war, betrug dieser Rückstand 19,67 Volumeinheiten. Dieser von der Kohlenkugel nicht absorbirte Theil gab bei der Verbrennung mit Sauerstoff keine Kohlensäure.

Der Rückstand im Rohre bestand zum größten Theile, bei einem Versuche sogar, bei dem die Reaction durch Zusatz von ganz reinem Sand zu dem Gemische verlangsamt wurde, vollständig aus Jodsilber. Auch wenn man keinen Ueberschufs von Jod anwendet, so wird doch ein Theil des Jods sublimirt und der Rückstand hat eine graugelbe Farbe. Durch Wasser konnte demselben kein Silbersalz entzogen werden, an Salpetersäure aber gab er unter Entwicklung von Stickoxyd Silber ab, das neben Jodsilber metallisch vorhanden gewesen sein muß. Die graue Farbe des Rückstandes verschwand aber mit dem metallischen Silber nicht. Deshalb wurde das Jodsilber in Natriumhyposulfit gelöst und der Rückstand durch Salpetersäure von etwa abgeschiedenem Schwefelsilber befreit. Er war nun rein schwarz, war vollständig verbrennbar, erwies sich also als Kohle. Wenn neben Jodsilber metallisches Silber gefunden wurde, so war auch immer Kohle nachzuweisen.

Der Proceß, der bei der Einwirkung von Jod auf Silberacetat verläuft, liefert somit als Producte: Jodsilber, Methylacetat, Essigsäurehydrat, Kohlensäure, Acetylen und Wasserstoff; verläuft die Reaction sehr stürmisch, so kommen noch metallisches Silber und Kohle hinzu. Ich werde

untun zeigen, daß diese beiden letzten Stoffe bei der Zersetzung von Silberacetat durch bloßes Erhitzen auftreten, wir wollen von ihnen einstweilen absehen. Die Erklärung der Entstehung der übrigen Producte muß eine mehr oder weniger hypothetische sein. Die Mengen, in welchen die verschiedenen Körper auftreten, sind zu wechselnd, als daß eine quantitative Bestimmung derselben Aufschluß hätte geben können. Annähernde Schätzung ergab, daß das Volum des nicht von Kalilauge absorbirten Gases etwa proportional ist dem gebildeten Essigsäurehydrat. Die Schwankungen in den Mengenverhältnissen scheinen aber darauf hinzudeuten, daß man es hier mit mehreren neben einander verlaufenden Reactionen zu thun hat. Mir ist es am Wahrscheinlichsten, daß hier zwei Processe zugleich auftreten, bei dem einen bildet sich das Methylacetat, bei dem andern freie Essigsäure. Den ersten könnte man durch die Gleichung erklären:

Das Auftreten von freiem Jod bei der Reaction würde aber besser erklärt, wenn man das Methylacetat als Zersetzungsproduct von essigsaurem Jod auffaßte, wenn man also die Entstehung dieses von Schützenberger studirten Körpers wenigstens vorübergehend annähme. Dann würden die Reactionen folgende sein:

Jedenfalls ist es nicht nothwendig, anzunehmen, daß bei der Bildung des Aethers ein brennbares Gas, Acetylen oder Wasserstoff, isolirt würde, das Auftreten dieser Gase müßte dann im Zusammenhange stehen mit der Bildung von Essigsäure. Diese könnte nun entsprechend der im Eingange dieser Abhandlung für die electrolytische Zersetzung der Acetate gegebenen Gleichung vor sich gehen, also nach der Formel:

Vielleicht aber könnte man sich die Entstehung der Essigsäure auch so denken, daßs das Methyl aus einem Molecul Silberacetat in Wasserstoff und Methylen zerfiel, und daßs dann der Wasserstoff das Silber in einem anderen Molecule Silberacetat substituirt, während das Methylen wie oben sich zerlegte :

Für diese letzte Ansicht spricht das Verhalten des Silberacetats beim Erhitzen für sich, das ich unten näher besprechen will.

Mag man nun die eine oder andere dieser Gleichungen als wahrscheinlicher ansehen : alle verlangen, daßs die Hälfte des Kohlenstoffs vom Silberacetat in den flüssigen, die Hälfte in den gasförmigen Producten enthalten sei. In der That findet dieses Verhältniß statt. Bei einem Versuche wandte ich 8 Grm. Silberacetat an; das Destillat wurde von freiem Jod durch Quecksilber befreit, von dem Quecksilberjodür abgossen, mit Wasser die letzten Spuren nachgespült, dann die Flüssigkeit mit überschüssiger Natronlauge von bekanntem Gehalte versetzt, einige Zeit im geschlossenen Kolben erhitzt und zuletzt das noch freie Natriumhydrat durch Titration mit Schwefelsäure bestimmt. So fand ich 1,57 Grm. Essigsäure, nahezu die Hälfte von 2,88 Grm., d. h. der Menge, welche man aus 8 Grm. Silberacetat erhalten würde, wenn man in denselben Silber durch Wasserstoff substituirt. Der Rückstand in der Röhre enthielt bei diesem Versuche geringe Mengen von Kohle, welche den Ueberschuß der gefundenen Säure leicht erklären. Bei diesem Versuche fing ich das nicht von Kalilauge absorbirte Gas auf; es betrug auf 0° und 760 MM. reducirt 34,8 CC. Nur 0,027 Grm. Essigsäure-

hydrat würden dieser Menge eines Gemisches von gleichen Volumen Acetylen und Wasserstoff entsprechen; die Hauptreaction bei der Einwirkung von Jod auf Silberacetat ist deshalb jedenfalls die, bei der sich Methylacetat bildet. Der bei der obigen Titration gefundene, durch eine theilweise trockene Destillation des Silberacetats bedingte Ueberschuss an Essigsäure ist etwa fünfmal so groß, als die aus dem Volum des Gasgemisches berechnete Menge; ein deutlicher Beweis, wie eine quantitative Bestimmung der auftretenden Producte keinen Anhaltspunkt für die Erklärung der Reaction selbst geben konnte.

Die Abscheidung von metallischem Silber und Kohle, die ich oben erwähnte, war offenbar durch bloßes Erhitzen des Silberacetats hervorgerufen, sonst hätte das Silber mit Jod sich verbunden. Ueber die Zersetzung von Silberacetat durch Erhitzung bei Luftabschluß ist aber nur eine alte Beobachtung von Chenevix *) vorhanden. Danach scheidet sich in der That beim Erhitzen des Silberacetats metallisches Silber und Kohle ab. Außerdem tritt bei dieser Reaction bekanntlich Essigsäurehydrat auf; was für andere, namentlich gasförmige Producte entstehen, war bisher nicht näher untersucht. In einer schräg aufgestellten, an dem unteren Ende zugeschmolzenen Röhre wurde das Silberacetat so zersetzt, daß das geschlossene Ende der Röhre erhitzt und nun durch Klopfen das Salz allmählig auf die glühende Stelle gebracht wurde. Auf diese Weise war es möglich, die sonst sehr heftige Reaction, die sich oft bis zur Feuererscheinung steigert, ohne großen Verlust an Zersetzungsproducten vorzunehmen. Diese wurden dann wieder durch ein gekühltes U-Rohr geleitet, in welchem die flüssigen Producte sich condensirten, und nachdem der ganze Apparat mit Zersetzungs-

*) Gmelin's Handbuch, vierte Auflage, IV, 662.

gasen angefüllt war, das Gas über Quecksilber aufgefangen.

In der Kältemischung war das im U-Rohr gesammelte Destillat ganz fest geworden, in die Luft gebracht schmolz die krystallinische Masse aber rasch und erwies sich als reines Essigsäurehydrat. Bei 115° fing die Flüssigkeit an zu sieden, bei 120° war der letzte Tropfen übergegangen. — Der Rückstand im Rohr bestand aus einem Gemische von metallischem Silber und Kohle; durch Salpetersäure konnte man das erstere von dem schwarzen Rückstande leicht trennen. — Das über Quecksilber aufgefangene Gas wurde fast ganz von Kaliumhydrat absorbirt; es bestand fast ganz aus Kohlensäure, etwa der zehnte Theil blieb von Kalilauge unabsorbirt. Dieser Rest brannte mit gelber Flamme, gab aber mit der ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür keine Reaction auf Acetylen. 8,75 Volumina dieses Gases gaben mit Luft und Sauerstoff verpufft eine Contraction von 17,6 Vol. und 8,9 Vol. Kohlensäure. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß in dem Molecul des Gases 1 Atom Kohlenstoff auf 4 Atome Wasserstoff enthalten sind, daß bei der Reaction also Sumpfgas (CH_4) entstanden war.

Bei der Bildung von Essigsäurehydrat dadurch, daß der Platz, den das Silber im Silberacetat eingenommen hatte, durch Wasserstoff aus dem Methyl eines anderen Moleculs Essigsäurerest eingenommen wird, ist die Entstehung von Methylwasserstoff kaum anzunehmen. Dann müßte auch die Menge der Kohlensäure und des Grubengases in einem einfacheren Verhältnisse stehen. Mir scheint es viel wahrscheinlicher, daß die Reaction bei der Zersetzung des Silberacetats durch Erhitzen nach der Gleichung verläuft :

und daß dann ein Theil des erzeugten Essigsäurehydrats bei der hohen Temperatur, welche die Reaction hervorbringt,

in CH_4 und CO_2 zerfällt. Nach obiger Gleichung müßte der Rückstand 2,8 pC. Kohlenstoff enthalten, Chenevix fand 3,8 pC. Kohle, die wohl nicht chemisch reiner Kohlenstoff gewesen sein wird.

In der letzten Zeit haben Chapman und Smith *) die Einwirkung von Brom auf einige Salze der fetten Säuren in wässriger Lösung untersucht. Es schien mir deshalb nicht ohne Interesse, zu constatiren, daß das Silberacetat in wässriger Lösung sich gegen Jod verhält, wie andere Silber-salze. Fügt man eine wässrige Lösung von Jod zu einer eben solchen von Silberacetat, so bekommt man einen gelblichweißen Niederschlag, während die Flüssigkeit sauer wird und nach freier Essigsäure riecht; eine Gasentwicklung tritt nicht auf. Der Niederschlag war durch Ammoniumhydrat nur theilweise in Lösung zu bringen; durch Salpetersäure wurde diese Lösung getrübt unter Abscheidung einer weißen Fällung, die durch ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, Zink und Stärkekleister leicht als Silberjodat zu erkennen war. Somit verläuft in wässriger Lösung die Reaction nach der Gleichung :

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, das Verhalten von Jod zum Silberbenzoat zu studiren, und habe die Absicht, auch die Silbersalze von mehrbasischen Säuren durch Jod zu zersetzen.

Carlsruhe, chem. Laboratorium des Polytechnikums,
30. Juni 1869.

*) Journ. of the Chem. Soc. 1869, 185 (Maiheft).