

585. Carl Friedheim: Ist von der Pfordten's Ag₂O eine chemische Verbindung?

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die viel erörterte und bestrittene Frage der Existenz des Silberoxyduls und seiner Verbindungen ist durch die von Hrn. von der Pfordten in diesen Berichten XX, 1458—1474 mitgetheilte Arbeit in ein neues und dem Anscheine nach vielversprechendes Stadium getreten.

Nach zwei vom Verfasser aufgefundenen Methoden, bezüglich derer auf das Original verwiesen sein möge, gelingt es, Körper zu erhalten, die bei der Zersetzung mit Alkalien, das Silberoxydul, »einen tiefschwarzen, amorphen Körper,« geben.

Die Zusammensetzung desselben kann, da ohne Zersetzung kein Trocknen desselben möglich ist, nur durch Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Sauerstoff in dem noch feuchten Präparate ermittelt werden. Es geschieht dies dadurch, dass eine Portion Oxydul unter Umrühren in eine Mischung eines Ueberschusses von titrirter Permanganatlösung eingetragen wird. Die verbrauchte Menge Permanganat erfährt man durch Zurücktitiren mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, darauf in derselben Flüssigkeit durch Titration mit Rhodanammonium die Menge des Silbers.

Es wird so das Verhältniss Ag : O = 4 : 1.07, 4 : 1.05, 4 : 1.07 gefunden.

Ist nun diese Methode ein Beweis dafür, dass der Körper wirklich eine chemische Verbindung und kein Gemenge von Silber mit Silberoxyd ist?

Nein! denn nach den von Hrn. von der Pfordten im Eingange seiner Arbeit zusammengestellten — übrigens altbekannten und befolgten — Sätzen, die die Kriterien zur Unterscheidung einer chemischen Verbindung von einem Gemenge enthalten, sollen: (No. 2)

»die Eigenschaften des betreffenden Körpers sich scharf von denen unterscheiden, welche den eventuell das Gemenge bildenden Stoffen zukommen.«

Dies ist hier aber durchaus nicht der Fall; denn metallisches Silber wird von Kaliumpermanganat leicht oxydirt, eine Thatsache, die Hrn. von der Pfordten vollständig entgangen ist, denn er behauptet das Gegentheil; es heisst S. 1467 »metallisches Silber bleibt unter diesen Umständen vollständig ungelöst«, was S. 1469 bekräftigt wird.

Röhrt man nach Stass dargestelltes fein vertheiltes Silber in mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) angesäuertem Wasser auf und lässt verdünnte Kaliumpermanganatlösung zutropfen, so ver-

schwindet zuerst langsam, dann schneller — ähnlich wie bei der Oxalsäuretitration — die Rothfärbung und das Silber geht quantitativ in Lösung. Beim plötzlichen Zusatz einer grösseren Menge von Permanganat bildet sich über dem Silber eine braunrothe Färbung, aus welcher sich bald braune Flocken abscheiden.

Gleichzeitig angestellte Versuche ergaben bei Anwendung derselben Mengen von Schwefelsäure und Silber keine Lösung des letzteren, bei gleichen Mengen Permanganat und Schwefelsäure keine Entfärbung.

Aber auch compactes Silber wird leicht von mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerter Kaliumpermanganatlösung angegriffen; von 1.5 g Silberblech war nach 2 stündigem Schütteln ca. 1 g gelöst worden, wobei sich gleichzeitig wiederum braune Flocken — anscheinend eine Verbindung einer höheren Oxydationsstufe des Mangans mit Silberoxyd — ausschieden.¹⁾

Berücksichtigt man diese Thatsachen, berücksichtigt man ferner, dass somit Hr. v. d. Pfordten gegen den von ihm selbst aufgestellten Satz verstösst, so verlieren die von ihm mitgetheilten Analysen vollständig ihren Werth als Beweis dafür, dass man es mit einer chemischen Verbindung und keinem Gemenge zu thun habe; es erfordert ja das Gemenge $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$, genau die gleiche Menge Kaliumpermanganat zur Oxydation, wie die Verbindung Ag_4O .

Aber auch die von Hrn. v. d. Pfordten angegebenen Reactionen können dann nicht mehr als Beweis für die Existenz des Silberoxyduls gelten; sagt er doch selbst (S. 1459):

»Es ist denkbar, dass die Eigenschaften der einzelnen Bestandtheile in einem sehr innigen Gemenge verdeckt sein können; die Nichtauffindung der charakteristischen Reactionen beweist also nicht die Abwesenheit der angenommenen Gemengtheile. Man kennt in der Gruppe der Platinmetalle, sowie der seltenen Erden, Beispiele solcher trügerischer Ensemblereactionen²⁾. Dagegen halte ich die Auffindung neuer Reactionen, welche sicher keinem der Gemengtheile zukommen, für das wichtigste Beweismittel in diesem Falle, wichtiger noch als die quantitative Analyse.«

¹⁾ Der Versuch lässt sich bequem mit einer blanken Silbermünze ausführen; nach kurzem Liegen derselben in der Lösung bemerkt man das Auftreten der braunrothen Zone; die Münze ist dann bereits stark corrodirt.

²⁾ Hierher gehört auch z. B. ein Gemenge von gleichzeitig gefälltem Quecksilberchlorür und Chlorsilber. Ammoniak zieht unter Umständen, wie bekannt, kein Chlorsilber aus.

Dieses so wichtige Beweismittel ist in diesem Falle die Kaliumpermanganatreaction, denn dies wirkt nach Hrn. v. d. Pfordten weder auf Silberoxyd noch auf Silber, die event. Gemengtheile, ein, eine aber leider durchaus irrthümliche Ansicht! —

Es war ursprünglich nur meine Absicht, diese Thatsachen mitzutheilen, um dadurch Hrn. v. d. Pfordten Anregung zur Auffindung einer zuverlässigeren, die Existenz des Ag_4O mit Sicherheit beweisenden, Methode der Analyse bezw. Reaction zu geben, aber eine Reihe von Punkten, die bei dem Studium seiner Arbeit auffallen müssen — man kann z. B. die von ihm beschriebenen Thatsachen, die für die Existenz des Silberoxyduls sprechen sollen, ohne Schwierigkeiten zum Theil auch in entgegengesetztem Sinne auslegen, — liess es wünschenswerth erscheinen, den Körper nach seinen Angaben selbst herzustellen und zu untersuchen.

Hierbei wurden alle nöthigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, vor allen Dingen schnell und bei Ausschluss des Tageslichtes gearbeitet, und so Präparate erhalten, die in ihrem Aeusseren vollständig den angegebenen Eigenschaften entsprachen.

Als sie jedoch nach der angegebenen Methode analysirt wurden, ergab sich stets fast genau das Verhältniss $Ag : O = 2 : 1$ und nicht wie $4 : 1$; der Körper war also fast reines Silber, welches glatt oxydiert worden war. Im Einklang hiermit standen directe Sauerstoffbestimmungen, die in der Art ausgeführt wurden, dass die feuchte Substanz in ein Schiffchen und dieses in ein Rohr, durch welches man reines, trocknes Kohlendioxyd leitete, gebracht wurde. Nach vollständigem Verdrängen der Luft wurde ein Ableitungsrohr unter ein mit Natronlauge gefülltes Eudiometer gebracht, zuerst gelinde getrocknet, dann stärker, zuletzt bis zur hellen Rothgluth erhitzt. — Sämmlicher Sauerstoff musste so entweichen, das im Schiffchen zurückbleibende Silber konnte von anhaftendem Alkalicarbonat — nach Angabe Hrn. v. d. Pfordten's kann das Präparat nur unter alkalihaltigem Wasser — S. 1466 — aufbewahrt werden — durch Auslaugen befreit und dann gewogen werden.

Bei einer Reihe derartiger Bestimmungen von verschiedenen Präparaten ergaben sich nur so geringe Mengen von nicht absorbirtem Gase, dass man die Substanz als fast sauerstofffreies Silber ansprechen musste.

Die ermittelten Thatsachen weichen somit vollständig von den von Hrn. v. d. Pfordten gefundenen ab; dem zu erwartenden Einwurfe, dass die verschiedenen zur Analyse benutzten Präparate bereits zersetzt gewesen seien, steht der oben erwähnte Umstand, dass ihre Eigenschaften gut mit den angegebenen übereinstimmen, gegenüber. Nur ein Punkt sei ausdrücklich hervorgehoben: Beim Auflösen des gebrühten Silbers hinterblieben stets nicht un beträchtliche Mengen von

Kohle¹⁾), ein Factum, welches mich in der Ansicht bestärkt, dass Hrn. v. d. Pfordten's Silberoxydul nur mit mehr oder weniger Silberoxyd resp. organische Substanz verunreinigtes fein vertheiltes Silber ist.

Hr. v. d. Pfordten wird ohne Zweifel diese Thatsachen aufzuklären nicht verfehlten, vor allen Dingen aber mittheilen, ob denn stets bei allen untersuchten Präparaten sich genau das Verhältniss $Ag : O = 4 : 1$ ergeben habe und durch die in Aussicht gestellten Mittheilungen über »die Salze des Silberoxyduls« weitere Beweise für die Richtigkeit seiner Anschauungen erbringen²⁾.

Berlin, im Juli 1887.

II. Chemisches Institut der Universität.

536. C. Paal und A. Füschel: Synthese des 1.3-Methyl-phenylthiophens und des 1.2-Thioxens.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns nachgewiesen, dass γ -Ketonsäuren durch Einwirkung der Sulfide des Phosphors in Thiophen- und Oxythiophenderivate übergeführt werden können³⁾ und in Gemeinschaft mit W. Kues aus zwei dieser Körperklasse angehörigen Säuren, der Lävulinsäure⁴⁾ und der β -Benzoylpropionsäure⁵⁾ die entsprechenden Thiophene dargestellt. Dabei hatte sich gezeigt, dass, während beide Säuren mehr oder minder glatt die Thiophenkohlen-

¹⁾ Das Präparat wurde nach der ersten Methode v. d. Pfordten's hergestellt.

²⁾ Durch ein Referat im 12. Heft dieser Berichte, S. 465, wurde Verfasser erst nach Abschluss der Arbeit aufmerksam gemacht auf die Notiz von G. H. Bailey (Chem. News 24, 1887; 55, 1437). Derselbe unterzieht die Arbeit v. d. Pfordten's lediglich einer Kritik, die sich hauptsächlich gegen die Art und Weise der Darstellungsmethoden des Silberoxyduls richtet, die absolut keine Garantie für Herstellung eines reinen Präparates gäben, und betont am Schlusse, »dass die seitens v. d. Pfordten's gemachten Schlüsse durchaus nicht mit Sicherheit verbürgt seien«.

³⁾ Diese Berichte XIX, 551.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 555.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 3141.