

216. Friedr. Bullnheimer: Ueber Silberplumbit.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. angew. Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Schon Wöhler¹⁾ berichtet über einen gelben, Bleioxyd-haltigen Niederschlag, welchen er durch Zusatz von Kalilauge zu einem Gemische von Blei- und Silber-Salzlösung erhalten hatte, und giebt an, dass diesem Körper die Formel $2\text{PbO} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ zukomme.

Rose²⁾ dagegen beschreibt Niederschläge von der Zusammensetzung: $7\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO}$; $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{PbO}$ und $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO}$, welche er durch Mischen von alkalischer Bleioxydlösung mit Silbernitratlösung bekam.

Wieder andere Zusammensetzung hat der von Krutwig³⁾ durch langsamen Zusatz von Silbernitrat zu überschüssiger alkalischer Bleilösung erhaltene Niederschlag; es kommt ihm die Formel: $\text{PbO}_2 \cdot \text{Ag}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu.

Nach Aston⁴⁾ ist die Zusammensetzung des durch Fällung erhaltenen Körpers sowohl als auch die Constitution der durch längere Behandlung von Silberoxyd und Bleihydroxyd mit Natronlauge dargestellten Verbindung keine constante.

Im Nachstehenden sei nun eine Verbindung von Silberoxyd mit Bleioxyd beschrieben, welche sich von den bisher genannten besonders dadurch unterscheidet, dass sie krystallisirt ist und die constante Zusammensetzung: $\text{PbO}_2 \cdot \text{Ag}_2$ besitzt.

Die Darstellung ist folgende:

Man bereitet sich eine alkalische Silberlösung aus Silbernitrat, Kalilauge und einer zur Lösung genügenden Menge Ammoniak, dann stellt man aus Bleinitrat und Kalilauge eine alkalische Bleilösung her. Nun versucht man mit kleinen Mengen beider Lösungen, ob sie sich in der Kälte ohne Trübung mischen lassen und giebt dann, im Falle ein gelber Niederschlag entsteht, zur Silberlösung noch so viel Ammoniak hinzu, dass die Lösungen eine klare Mischung geben. Ist dieser Punkt erreicht, so giesst man in die Silberlösung einen beträchtlichen Ueberschuss der Bleilösung (auf 1 g AgNO_3 ca. 2 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) und wärmt die in einem Erlenmeyer-Kolben befindliche Mischung im Wasserbade langsam an. Hat man die Ammoniakmenge nicht allzu reichlich bemessen, so scheidet sich bald am Boden des Gefässes eine aus kleinen braunen Nadelchen bestehende Kruste

¹⁾ Poggendorf's Annalen 41, 344.

²⁾ Poggendorf's Annalen 101, 503.

³⁾ Diese Berichte 15, 1264.

⁴⁾ Chemical News 64.

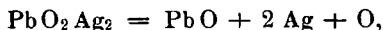
ab, welche nach Abgiessen der Mutterlauge mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen wird. Nachdem man zwischen Filtrirpapier abgepresst hat, trocknet man über Aetzkali.

Die so erhaltene Verbindung zeigt sich, unter dem Mikroskope betrachtet, als flache Prismen des monoklinen Systems von bräunlich-gelber Farbe mit sehr starker Lichtbrechung. Die Prismen zeigen lebhaftes Polarisationsfarben, gerade Auslöschung, farblosen Diamantglanz und sind nicht pleochroitisch.

Ber. Ag 47.47, Pb 45.50.
Gef. » 47.23, 47.47, » 45.40, 45.65¹⁾.

Es geht hieraus mit Sicherheit hervor, dass dem vorliegenden Körper die Formel $\text{Ag} \cdot \text{O} \cdot \text{Pb} \cdot \text{O} \cdot \text{Ag}$ zukommt, und dass derselbe demnach als Silberplumbit zu bezeichnen ist. Entgegen dem von Krutwig erhaltenen gelben Niederschlag ist das krystallisirte Silberplumbit beständig gegen Licht und nicht in Ammoniak löslich.

Auffallend ist das Verhalten dieses Körpers beim Erhitzen. Auf $140-150^\circ$ erhitzt, wird er nämlich grauschwarz, ohne dabei seinen Glanz einzubüssen oder die Gestalt zu verändern. Die Gewichtsabnahme beträgt dabei nur 0.026 pCt. Beim Erhitzen auf 260° nahm das Gewicht um 0.07 pCt., zwischen 300° und 340° um 0.67 pCt. ab. Erst beim Glühen findet vollständige Zersetzung statt nach der Gleichung:



unter Gewichtsabnahme von 3.49 pCt. (ber. 3.52 pCt.).

Das Silberplumbit löst sich nicht in Wasser, Ammoniak oder Kalilauge; Essigsäure löst es in der Wärme auf, durch Zusatz von Kalilauge ist daraus wieder das Plumbit als gelber Niederschlag fällbar. Salpetersäure löst schon in der Kälte ziemlich leicht. Sehr beständig dagegen ist der Körper gegen verdünnte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure, welche in der Kälte sowohl als auch nach kurzem Erwärmen die zu erwartende Ueberführung in die Chloride) resp. Sulfate nicht bewirken, erst nach langem Erhitzen tritt eine Veränderung ein.

Concentrirte Schwefelsäure, Flusssäure und Jodwasserstoffsäure wirken rasch ein unter Bildung der entsprechenden Salze.

Gleiches Verhalten gegen Reagentien zeigt auch das durch Erhitzen schwarz gewordene Silberplumbit.

Das spec. Gewicht des Plumbit beträgt 8.60.

¹⁾ Aus der salpetersauren Lösung wurde Silber als Chlorid gefällt und als solches gewogen. Das Blei wurde aus dem eingeeengten Filtrat mit H_2SO_4 und Alkohol gefällt und als Sulfat gewogen.

Zu erwähnen ist noch, dass die Farbe des Silberplumbits desto dunkler ist, je grösser die Krystalle sind. Die kleineren Kryställchen sind gelbbraun und ohne Metallglanz, die grösseren dagegen braun und metallisch glänzend. Beim Zerreiben in der Reibschale erhält man ein olivfarbiges Pulver, das bei stärkerem Aufdrücken einen schwarzen Strich giebt.

217. Robert Pschorr: Neue Synthese von α -Aminochinolinen.

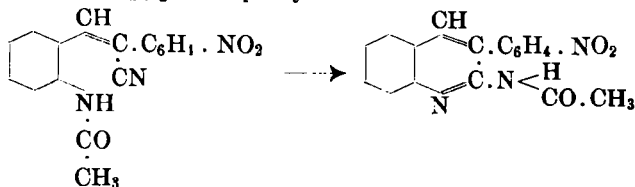
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. Mai vom Verfasser.)

V. Meyer¹⁾ stellte das α -Phenylzimmtsäurenitril dar, indem er bei Gegenwart von Natriumäthylat Benzaldehyd mit Benzylcyanid condensirte. Von Frost²⁾ und Remse³⁾ wurde diese Reaction auch auf die Halogen-, Nitro- und Methoxy-Derivate der beiden Componenten ausgedehnt.

In gleicher Weise suchte ich *o*-Aminobenzaldehyd mit *p*-Nitrobenzylcyanid zu condensiren, in der Absicht, das zu erwartende (α)-*p*-Nitrophenyl-*o*-Aminozimmtsäurenitril durch Diazotirung und darauf folgende Abspaltung von Stickstoff und Wasser analog meiner Phenanthrensynthese⁴⁾ in Nitrophenanthrencarbonsäurenitril überzuführen. Der Versuch verlief jedoch resultatlos, da der *o*-Aminobenzaldehyd in Folge seines basischen Charakters sich zur Condensation nicht befähigt zeigte. Diese vollzog sich erst in glatter Weise, als durch Einführung der Acetylgruppe die Basicität abgeschwächt war.

Zur Abspaltung der Acetylgruppe aus dem (α)-*p*-Nitrophenyl-*o*-Acetaminozimmtsäurenitril erwies sich die Einwirkung verdünnter, wie concentrirter Salzsäure als wirkungslos; auch bei Anwendung von Alkalien trat nicht die gewünschte Abspaltung ein, vielmehr wurde dadurch eine merkwürdige Umlagerung bewirkt, welche zur Bildung von (α)-Acetamino-(β)-*p*-Nitrophenylchinolin führte:



Dieselbe Umsetzung erfahren auch das phenylirte und das in der Seitenkette nicht substituirte (α)-Acetaminozimmtsäurenitril, sowie das

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 124.

²⁾ Ann. d. Chem. 250, 160.

³⁾ Diese Berichte 23, 3134.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 496.