

Mittheilungen.

194. A. Reychler: Silbernitrat und Ammoniak.

(Eingegangen am 11. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es sind bis jetzt zwei Silbernitratammoniakverbindungen beschrieben worden. Trockenes salpetersaures Silberoxyd absorbirt das Ammoniakgas rasch unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwicklung und verwandelt sich in eine weisse, zusammenhängende Masse von $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Diese verliert bei stärkerem Erhitzen ihr Ammoniak. Sie löst sich vollständig im Wasser. H. Rose (Pogg. 20, 153).

Die Verbindung $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ schießt leicht aus einer mit Ammoniak übersättigten concentrirten Lösung von Silbernitrat an. Die rhombischen Krystalle sind wasserlöslich und schwärzen sich im Lichte. Beim Schmelzen entwickelt die Substanz N und NH_3 , scheidet Silber aus und hinterlässt Ammoniumnitrat. C. G. Mitscherlich (Pogg. 9, 413), — Kane (Ann. chim. phys. 2, 72, 288), — Marignac (Ann. des mines 5, XV, 25).

Eine dritte Verbindung, welche als Silberammoniumnitrat aufzufassen sein dürfte, habe ich die Ehre, im Folgenden der Gesellschaft vorzustellen.

I. Fällung von Silbernitratlösung durch Ammoniak.

Eine Silbernitratlösung, welche einen bedeutenden Ueberschuss von Säure enthält, giebt bei jedem Verhältniss von Ammoniak ein klares Gemisch. Reagirt aber die Silberlösung neutral oder nur sehr schwach sauer, so tritt schon beim ersten Ammoniaktropfen eine deutlich wahrnehmbare Trübung ein. Die Anfangsfarbe des Niederschlages ist häufig weiss, geht aber unter dem Einflusse des Lichtes, oder bei weiterem Ammoniakzusatz sehr bald in Braunschwarz über.

Die Mengen der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Niederschläge sind durch zahlreiche Versuche ermittelt, von denen ich hier einige tabellarisch mittheile (siehe nebenstehend):

| AgNO ₃ -Lösung, füntel-normal ccm | Reaktion der Silberlösung | NH ₃ -Flüssigkeit, füntel-normal ccm | Gewicht des Niederschlages g |
|--|------------------------------|---|------------------------------------|
| 40 | neutral | 1/2 | 0.0040 |
| 20 | » | 1 | 0.0060 |
| 20 | » | 10 | 0.0260 |
| — | » | 10 | 0.0246 |
| — | schwach sauer | 10 | 0.0275 |
| 20 | neutral | 20 | 0.0298 |
| — | » | 20 | 0.0325 |
| — | schwach sauer | 20 | 0.0312 |
| — | » | 20 | 0.0325 |
| 20 | neutral | 30 | 0.0250 |
| — | » | 30 | 0.0220 |
| — | schwach sauer | 30 | 0.0228 |
| 20 | neutral | 40 | 0.0026 |
| 20 | » | 40.5 | 0.0000 |
| — | schwach sauer | 40.7 | 0.0000 |
| — | » | 40.4 | 0.0000 |

Der braune Niederschlag wurde durch langes Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt und bei niedriger Temperatur getrocknet. Er zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

| | |
|---------------------------------------|-------------|
| Ag. | 91.38 pCt., |
| O (auf Silber berechnet) . . . | 6.77 » |
| H ₂ O (Hydratwasser) . . . | 1.30 » |
| NH ₃ (qualitativ) | |
| HNO ₃ (qualitativ) | Spuren |
| | 99.45 pCt. |

Aus obiger Tabelle ist leicht ersichtlich, dass die durch Ammoniak in Silbernitratlösung hervorgebrachte Fällung stets eine sehr unvollständige ist. Selbst im günstigsten Falle, wo also auf ein Molekül AgNO₃ ein Molekül NH₃ vorkommt, befinden sich im Niederschlage nur circa 6.7 pCt. des vorhandenen Silbers.

Zur Wiederauflösung des Niederschlages gehört etwas mehr Ammoniak als durch das Verhältniss AgNO₃ + 2NH₃ ausgedrückt wird. Der kritische Punkt ist jedoch schwer zu fassen, da die Lösung zu-

letzt dickflüssig trübe erscheint und sich nur sehr langsam völlig aufklärt.¹⁾

Wenn man einige Cubikcentimeter der Silberlösung mit einer zur Maximalfällung unzureichenden Menge Ammoniak versetzt und vom entstandenen Niederschlag abfiltrirt, so bekommt man eine klare Lösung, welche durch weiteren Ammoniakzusatz nicht mehr direkt gefällt wird. Mit 15 ccm der Silberlösung und 2 ccm der äquivalenten Ammoniakflüssigkeit erhält man ein Filtrat, in welchem durch mehrere Cubikcentimeter Ammoniak kein Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Diese Beobachtung ist um so auffallender, da sonst jede Erhöhung der Ammoniakzugabe (bis zur Maximalfällung) eine Gewichtsvermehrung des Niederschlages zur Folge hat.

II. Silberammoniumnitrat.

Eine bis zur Maximalfällung mit Ammoniak versetzte Silbernitratlösung wurde vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Die entweichenden Dämpfe zeigten keinen Ammoniakgeruch. Es bildete sich ein brauner Absatz (AgO?) und ein Metallspiegel auf dem Boden der Porzellanschale. Die bei weitem grösste Portion des Silbersalzes blieb unzersetzt in Lösung, war aber sehr schwer krystallisirbar. Bei dem von mir gemachten Versuch bekam ich schliesslich eine Flüssigkeit, welche bei einem Gewicht von 116 g, ein Volumen von nur circa 37 ccm einnahm. Diese aber erstarrte beim Erkalten zu einem Magma von farblosen, glänzenden Krystallnadeln, welche mit Alkohol und mit Aether gewaschen und dann bei niedriger Temperatur getrocknet wurden.

Die so erhaltene Substanz schwärzt sich im Lichte. In Wasser ist sie nur theilweise löslich, da eine gewisse Portion des Silbers als brauner Absatz ausgeschieden wird. Von Alkohol wird sie ziemlich leicht aufgenommen, von Aether nur sehr wenig. Wenn man daher der kalt gesättigten alkoholischen Lösung das gleiche Volum Aether

¹⁾ Es wurde am meisten mit käuflichem krystallisirten Silbernitrat gearbeitet. Das Salz enthielt 63.46 pCt. Ag. — Zur Controle wurden die Versuche mit aus reinem Silber dargestellten Silbernitrat wiederholt und bestätigt.

Die in der Tabelle als neutral bezeichneten Lösungen reagirten wohl ein wenig alkalisch. Ein Tropfen Normalsäure (0.03 ccm) war hinreichend, um 50 ccm der angewandten Silberlösung deutlich sauer zu machen.

Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass die Menge des Niederschlages nicht ausschliesslich abhängt von der Anzahl der gemischten Cubikcentimeter Silbernitratlösung und Ammoniak, sondern auch einigermaassen von der Art des Verfahrens. Wenn man das Fällungsmittel sehr langsam und unter beständigem Schütteln zutröpfeln lässt, bekommt man z. B. folgendes Resultat: 20 ccm der AgNO_3 -Lösung + 20 ccm der NH_3 -Lösung geben nur 0.0270 g Präcipitat.

zugiebt, so bekommt man eine prachtvolle Krystallisation von glänzenden Nadeln, welche mit absolutem Aether gewaschen und im trocknen Luftstrom vom Waschmittel befreit, die reine Substanz darstellen. Diese Krystalle sind ebenfalls im Wasser nur theilweise löslich und schwärzen sich im Lichte, lassen sich aber im Dunkeln ganz gut aufbewahren. Sie zeigen gewöhnlich Nadelform, können aber auch durch Ausdehnung in eine Seitenrichtung lamellenähnlich erscheinen. Der Analyse nach haben sie folgende Zusammensetzung:

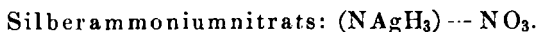
| | Gefunden | Berechnet für $O_2N \cdot O \cdot NH_3 Ag$ |
|--------|----------|---|
| Ag | 57.63 | 57.75 pCt. |
| NO_3 | 33.10 | 33.15 „ |
| NH_3 | 9.15 | 9.10 „ |

Das Silber wurde aus der salpetersauren Lösung der Substanz als Chlorsilber gefällt und gewogen.

Zur Ammoniakbestimmung wurde in der wässrigen Lösung der Substanz das Silber durch neutrales Natriumchlorid gefällt und die Alkalinität der Lösung mittelst normaler Schwefelsäure gemessen. Wenn man bei dieser Titration das Silber in Lösung lässt, ist die Farbenreaktion der Lackmüstinktur sehr undeutlich.

Zur Salpetersäurebestimmung wurde die wässrige Lösung der Substanz mit überschüssiger Normalkalilauge gefällt und das Silberoxyd durch Filtration, das Ammoniak durch Verdampfen entfernt. Die nochmals abfiltrirte Lösung wurde darauf mit normaler Schwefelsäure neutralisirt und aus der Differenz (cc Lauge — cc Säure) die Salpetersäure berechnet.

Die einfachste Formel, welche man für das analysirte Salz aufstellen kann, ist natürlich die eines



Diese Ansicht wird sich vielleicht durch Einwirkung der neuen Verbindung auf Aethyljodid erweisen lassen.

III. Vorläufige Mittheilung.

Eine etwas concentrirte Silberammoniumnitratlösung wurde der Dialyse unterworfen. Es bildeten sich auf der unteren Seite des Dialysators, also im umgebenden Wasser, weisse Nadeln, welche, mit Alkohol und Aether gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet, einen Silbergehalt von 77 pCt. besaßen. Argentammoniumhydroxyd verlangt 76.06 pCt. Ich hatte nur sehr wenig Substanz zur Verfügung und war sie im Lichte etwas grau geworden.

Silberammoniumnitrat, in wässriger Lösung, giebt mit concentrirtem Aldehyd augenblicklich einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Argentaminaldehydat(?). Die Verbindung ist in Wasser sehr, in

Alkohol ziemlich leicht, in Aether fast nicht löslich. Sie schwärzt sich im Lichte und wird durch Wärme (unter 100⁰) zersetzt.

Zwei Silberbestimmungen ergaben:

| | | Berechnet für |
|----|----------|---|
| | Gefunden | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \cdots \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{NHAg} \end{array}$ |
| Ag | 64.26 | 64.29 pCt. |
| | 64.44 | — » |

Eine Lösung, welche auf 1 Molekül Silbernitrat 2 Moleküle Ammoniak enthält, bildet durch Aldehydzusatz Krystalle der von C. Liebermann und A. Goldschmidt als Aethylidenimidsilbernitrat bezeichneten Substanz. Diese Verbindung habe ich mit theoretischem Silbergehalt dargestellt und im trochnen Zustande bei 100⁰ beständig gefunden.

Brüssel, Universitätslaboratorium.

195. H. Klinger¹⁾: Ueber das Isobenzil.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem die Untersuchungen von M. Wittenberg und Victor Meyer¹⁾ die alte Frage nach der Constitution des Benzils wieder angeregt haben, gewinnen auch die Isomeren dieser Verbindung erneutes Interesse.

Schon seit längerer Zeit²⁾ habe ich mich mit der Darstellung desjenigen Isobenzils³⁾ beschäftigt, welches nach Brigel⁴⁾ bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzoylchlorid in trockenem Aether entsteht und sich aus dem ätherischen Rohprodukte nach einiger Zeit in Krystallen absetzen soll.

Trotzdem Jena⁵⁾ die Brigel'schen Angaben nicht bestätigt fand, und auch ich selbst bei den ersten Versuchen nur negative Resultate erhielt, habe ich mich dadurch von einer fortgesetzten Bearbeitung dieses Themas nicht abhalten lassen. Ich habe den Gehalt des Amalgams an Natrium und das Mengenverhältniss des Letzteren zum Ben-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 500.

²⁾ Vergl. Kekulé, Lehrbuch III, 419.

³⁾ Vergl. Boilstein, Lehrbuch der org. Chemie, 1699.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 172.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 104.