

Vollkommen trockenes, nach dem Abwägen aber wieder feucht gemachtes¹⁾ Fulminat,

	Gefunden	Berechnet
und zwar 3.1 g gaben	1.495	1.51 g salzsaures Hydroxylamin.
2.85 g »	1.30	1.39 g » »

Das erhaltene salzsaure Hydroxylamin wurde ferner auf seine Reinheit geprüft, es enthielt 50.6 pCt. Chlor statt 51.02 pCt. Es war also vollständig rein.

Diese Versuche beweisen unzweideutig, dass beide Stickstoffatome im Fulminat, und zwar quantitativ in Hydroxylamin überführt wurden; und hieraus ist ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit der Schluss zu ziehen, dass beide Stickstoffatome dieselbe Funktion an der Seite der beiden Kohlenstoffatome im Knallsäuremolekül übernommen haben.

Ferner habe ich Versuche gemacht, das Metall im Quecksilberfulminat durch Radikale zu ersetzen, um möglicher Weise Derivate der einfachsten Isonitrosoverbindung zu erhalten. Alkoholradikale lassen sich, wie ich mich durch Versuche überzeugt und wie dies auch aus jenen von Carstanjen und Ehrenberg hervorgeht, an die Stelle des Quecksilbers im Fulminate nicht setzen; doch geschieht dies mit Leichtigkeit mit Hilfe von Säureradikalen. Wirkt mit Aether gemengtes Acetylchlorid auf vollständig trockenes Fulminat, so entsteht alsbald unter langsamem Aufwallen des Aethers ein weisses Quecksilbersalz, ausserdem ein öliger, später krystallinisch erstarrender, organischer Körper. Benzoylchlorid wirkt auch ohne Aetherverdünnung langsam, doch energisch auf das Fulminat ein. Ich habe diese Reaktionen noch nicht genügend studirt, werde aber von oben angedeuteten Gesichtspunkten ausgehend, das Studium des Quecksilberfulminates weiter fortsetzen.

Leutschau, in Ober-Ungarn, den 18. September 1883.

440. A. Reyhler: Silbernitrat und Ammoniak.

(Eingegangen am 9. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

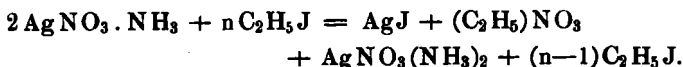
Die Verbindungen, welche viele Kupfer- und Quecksilbersalze mit Ammoniak eingehen, werden in den meisten Lehrbüchern als Ammoniumsalze bezeichnet, in denen der Ammoniumwasserstoff theilweise oder ganz durch Metall ersetzt ist. Dem entsprechend habe

¹⁾ In Folge Entzündung des trockenen Fulminates beim Eintragen in die Salzsäure.

ich in meiner vorigen Mittheilung ¹⁾ das Monoammoniak Silbernitrat als salpetersaures Silberammonium formulirt. Es wird nun diese Ansicht durch die Einwirkung von Aethyljodid auf die neue Verbindung nicht bestätigt.

I. Monoammoniak Silbernitrat und Aethyljodid.

Die Wechselwirkung dieser beiden Substanzen findet unter bedeutender Wärmeentwicklung statt, so dass mit aufsteigendem Kühler gearbeitet werden muss. Zur Vermeidung irgend grösserer Mengen von Nebenprodukten ist es sogar zweckmässig, den Reaktionskolben selbst abzukühlen und die freiwerdende Wärme schnell abzuleiten. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion glatt nach folgender Gleichung:



Es lassen sich trennen:

a) Eine ätherische Flüssigkeit, welche bei 70 bis 86° siedet und aus einem Gemenge von überschüssigem Aethyljodid und neugebildetem Aethylnitrat besteht. Auf Salpetersäure kann durch verschiedene Reaktionen geprüft werden: 1. Zusatz von mässig concentrirter, reiner Schwefelsäure. Es entsteht dabei eine reichliche Jodausscheidung, welche mit reinem Jodäthyl nur erhalten wird, wenn einige Tropfen Salpetersäure mit zur Einwirkung kommen. 2. Man kann auch die zu untersuchende Flüssigkeit mit Silberoxyd erwärmen bis alles Jod an Silber gebunden. Es gelingt dabei leicht einen Theil des Aethylnitrats unzersetzt in Lösung zu erhalten. Durch concentrirte Schwefelsäure werden hieraus (unter Mitwirkung des reducirenden Mediums) Salpetersäure, salpetrige Säure u. s. w. in Freiheit gesetzt, welche dann leicht durch die Brucin-, sowie durch die Jodkaliumstärkekleisterreaktion erkannt werden.

b) Ein festes Gemenge von Silberjodid und Diammoniak Silbernitrat. Letzteres kann aus der Masse durch siedenden Alkohol ausgezogen werden und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden, langen Nadeln, welche mit absolutem Alkohol und mit Aether gewaschen, und bei niedriger Temperatur getrocknet, das reine Salz darstellen.

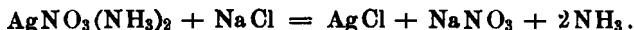
Analysen, mit verschiedenen Präparaten angestellt, ergaben übereinstimmende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte XVI, 990.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ag NO}_3 (\text{NH}_3)_2$
Silber	52.70	52.94 pCt.
Silber	52.81	52.94 »
Silber	52.83	52.94 »
Silber	53.00	52.94 »
Ammoniak	16.84	16.66 »
Ammoniak	16.53	16.66 »
Ammoniak	16.80	16.66 »
NO_3	30.60	30.39 »

Das Silber wurde gewichtsanalytisch, das Ammoniak und die Salpetersäure, in üblicher Weise, volumetrisch bestimmt. ¹⁾

Zur Ermittlung der Natur der vorhandenen Base (ob sich auch kein Aethylamin gebildet?), wurde entweder das krystallisierte Diammoniaksilbersalz oder der wässrige Auszug des festen Reaktionsproduktes mit Chlornatrium destillirt, wobei folgende Reaktion stattfindet:



Die übergende Base wurde in Salzsäure aufgefangen und als Platindoppelchlorid analysirt. Es zeigte sich dabei, dass, wenn die Hauptreaktion ohne Abkühlung stattgefunden hatte, und der genannte rohe, wässrige Auszug zur Anwendung gekommen war, der Platingehalt etwas zu niedrig ausfiel, also eine gewisse Menge äthylirter Basen vorhanden war.

$$\begin{array}{l} \text{Pt} = 43.05 \text{ pCt.} \\ 43.30 \text{ »} \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Ammoniumplatinchlorid} \\ \text{verlangt } 43.8. \text{ pCt.} \end{array} \right\}$$

Das krystallisierte Diammoniaksilbersalz lieferte eine Base, deren Chloroplatinat 43.55 pCt. Platin enthielt.

Die Identität des dritten Reaktionsproduktes, des Jodsilbers, liess sich dadurch bestätigen, dass der Körper beim Schmelzen das Gewicht nicht änderte.

Die physikalischen Eigenschaften des Diammoniaksilbernitrats sind schon von andern beschrieben worden. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Die kalt gesättigte alkoholische Lösung liefert bei Zusatz von Aether eine Ausscheidung von schönen Krystallnadeln.

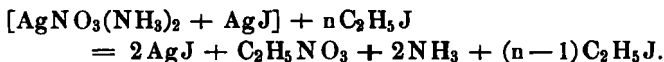
¹⁾ Diese Berichte XVI, 993.

II. Diammoniaksilbernitrat und Aethyljodid.

In der Kälte wirken diese Substanzen nicht auf einander ein. Dieses Verhalten wurde zuerst beobachtet mit dem krystallinischen Produkt der eben beschriebenen Reaktion. Zur Bestätigung wurde durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Ammoniak und Silbernitrat das diammoniakalische Silbersalz (gefunden Ag = 52.73 pCt.) direkt dargestellt und dieses einen ganzen Tag mit farblosem Aethyljodid stehen gelassen. Es hatte sich dabei kein Silberjodid gebildet.

Beim Erhitzen aber konnte leicht durch die Bildung von Jodsilber und die Entwicklung von Ammoniakgas das Eintreten einer Reaktion erkannt werden.

Zum weiteren Studium benutzte man das feste Produkt der Einwirkung von Jodäthyl auf Monoammoniaksilbernitrat, also ein Gemenge von $\text{AgNO}_3(\text{NH}_3)_2$ und AgJ . Aethyljodid wirkt darauf ein in folgender Weise:



Mit dem freierwerdenden Ammoniak verbindet sich ein Theil des Salpetersäureäthers, sowie des überschüssigen Aethyljodids, zu salpetersauren und jodwasserstoffsäuren Salzen von Aethylaminen. Und wenn dabei mehrfach äthylirte Basen entstehen, so wird auch ein Theil des Ammoniaks als Ammoniumjodid und Nitrat zurückgehalten. Damit die Reaktion zu Ende geführt werde, also alles Silber als Jodid vorhanden sei, ist anhaltendes Erwärmen (etwa eine Stunde lang) nothwendig.

Zur Trennung der Reaktionsprodukte wurde mit aufsteigendem Kühler gearbeitet, das allein entweichende Ammoniak in Salzsäure aufgenommen, und in Platindoppelchlorid übergeführt. Dieses enthielt 43.74—43.61 pCt. Platin, war demnach Ammoniumplatinchlorid.

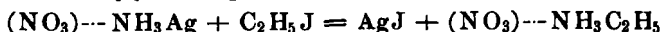
Die ätherische Flüssigkeit, welche im Operirkolben hinterblieb, enthielt Aethyljodid und Aethylnitrat. Das feste Reaktionsprodukt, mit Aether gewaschen, und mit Wasser ausgelaugt, lieferte, neben unlöslichem Silberjodid, eine wässrige Lösung, in welcher die Abwesenheit von Silber, die Anwesenheit von Jodwasserstoff- und Salpetersäure nachgewiesen wurde. Schliesslich wurde aus dieser Lösung durch Destillation mit Natronlauge ein Gemenge von flüchtigen Basen entwickelt, deren Platindoppelchloride, zusammen analysirt, einen Platinegehalt besaßen von 42.2 pCt., ein Beweis, dass hier Aethylgruppen vorhanden. — Unter dem Mikroskope lassen sich für diese Chloroplatinate verschiedene Krystallformen unterscheiden.

Die oben beschriebene Reaktion wurde quantitativ wiederholt. Im diammoniakalischen Silbersalz waren 3.184 g Ammoniak vor-

handen. Bei der Einwirkung von C_2H_5J gingen 1.938 g als Ammoniak über (Chloroplatinat mit 43.6 pCt. Platin). Die später aus dem festen Reaktionsprodukt durch Natronlauge entwickelten Basen entsprachen einem Ammoniakgewichte von 1.060 g (Chloroplatinat mit 41.9 pCt. Platin). — Es waren deshalb nur 0.186 g Ammoniak im Laufe der Operation verloren.

In theoretischer Hinsicht seien mir ein Paar Anmerkungen erlaubt.

Wenn für Monoammoniaksilbernitrat die früher angenommene Silberammoniumformel die richtige wäre, so müsste bei der Einwirkung von Aethyljodid sogleich ein Aethylaminsalz gebildet werden:

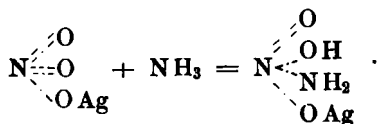


und die Reaktionsmasse würde unter dem Einfluss von Natriumchlorid keine flüchtige Base abgeben.

Beide Folgerungen widersprechen dem Inhalt dieser Mittheilung.

Als haltbare Hypothesen über die Constitution des Monoammoniaksilbernitrats hebe ich folgende hervor:

1. Molekulare Addition von Ammoniak zu Silbernitrat.
2. Amid- und Wasserstoffaufnahme durch Lösung der doppelten Bindung eines Sauerstoffatoms in der Salpetersäure:



Von solchen Molekülen könnten auch mehrere zusammentreten durch gegenseitige Sättigung von basischen Amido- und sauren Hydroxylgruppen. Es ist auch noch Platz da zur Anreihung weiterer Ammoniakmoleküle.

Mit der Untersuchung von salpetrigen Ammoniaksilbersalzen bin ich jetzt beschäftigt. — Das Studium der entsprechenden essigsauren Verbindungen möchte ich mir ebenfalls vorbehalten.

St. Nicolas, den 6. September 1883.