

441. A. Reyhler: Silbernitrit und Ammoniak.

(Eingegangen am 29. September; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Verbindungen von Ammoniak mit salpétrigsaurem Silber habe ich nur eine Literaturangabe auffinden können, und zwar im Gmelin'schen Lehrbuch, wo es heisst: »Salpétrigsaures Silberammoniak (AgNO_2NH_3) scheidet sich aus der Lösung des Silbernitrits in warmem, concentrirtem Ammoniak beim Erkalten in grossen Krystallen ab. (E. Mitscherlich's Lehrbuch.)«

I. Monoammoniaksilbernitrit.

Silbernitrit wird von concentrirter Ammoniakflüssigkeit unter Wärmeentwicklung aufgenommen. Wenn man von einer bleibenden Trübung absieht, genügt wenig mehr als ein Molekül Ammoniak zur Aufnahme von 1 Molekül Silbernitrit. Die abfiltrirte Lösung fängt schon bald an, glänzende, gelbe Prismen abzuscheiden von salpétrigsaurem Silberammoniak.

Wenn bei dieser Operation bedeutend mehr als ein Molekül Ammoniak (z. B. anderthalb Moleküle) angewandt wird, so besitzt die Lösung starken Ammoniakgeruch und krystallisirt erst nach längerer Zeit. Die Krystalle vergrössern sich sehr langsam, sind aber auch besonders schön ausgebildet. Durch Uebergiessen mit Wasser oder Alkohol verlieren dieselben augenblicklich ihren Glanz. Besser ist es, die anhaftende Mutterlauge durch Filtrirpapier absaugen zu lassen, und erst dann durch Behandlung mit Alkohol, Aether und trockener Luft jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für AgNO_2NH_3
Silber	63.08	63.15 pCt.
	63.16	— »
Ammoniak	9.82	9.94 »
	9.98	— »
N O_2	27.16	26.91 »

Das Monoammoniaksilbernitrit bildet nach allen Richtungen schön ausgebildete gelbe Prismen, welche in Wasser wenig, in Alkohol noch weniger, und in Aether fast nicht löslich sind. Gegen 70° schmelzen

sie zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Sehr fest ist hier das Ammoniak nicht gebunden. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Substanz, sowie beim Schmelzen, gehen bedeutende Mengen der flüchtigen Base verloren. Es erhellt dieses aus folgenden Analysen, welche mit durch Eindampfen erhaltenen Krystallen und mit geschmolzener Substanz angestellt wurden.

	a.	b.	c.
Silber	63.29	64.32	64.35 pCt.
Ammoniak	9.14	8.20	7.95 »

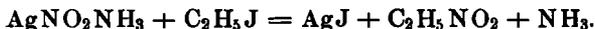
Durch anhaltendes Schmelzen (auf dem Wasserbade) wird Monoammoniaksilbernitrit vollständig zersetzt. Alles Ammoniak und ein geringer Theil des Silbers werden aus der Verbindung geschieden. Die rückständige feste, gelbgraue Masse besteht hauptsächlich aus Silbernitrit. (Gefunden 72 pCt. Silber, salpetrige Säure, kein Ammoniak.)

Zur Beantwortung der Frage nach der Constitution der Silberammoniakverbindungen wurde auch das Ammoniaksilbernitrit der Einwirkung von Jodäthyl unterworfen. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Reaktion, unter mässiger Wärmeentwicklung, von selbst ein. Sie hört aber bald auf, wahrscheinlich weil der grösste Theil des Salzes durch das halbflüssige Reaktionsprodukt gegen den weiteren Eingriff des Jodäthyls geschützt wird. Es wurden unter solchen Umständen aus 12.168 g AgNO_2NH_3 nur 3.065 g Jodsilber erhalten, während durch die Reaktionsphase



8.35 g gefordert wurden. Es hätte deshalb seine Schwierigkeit auch hier, wie mit dem Monoammoniaksilbernitrat, die Reaktion in zwei Phasen auszuführen.

Um so schöner gestaltete sich der Versuch aus, als von Anfang an die Wechselwirkung durch mässiges Erwärmen unterstützt wurde. Dieselbe verlief glatt nach folgender Gleichung:



Als gasförmige Produkte traten auf Ammoniak und Aethylnitrit (Sdp. 18°). Letzteres wurde durch die zur Aufnahme der Base vorgelegte Salzsäure wenigstens theilweise zersetzt. Die Salzsäure färbte sich gelb und obenauf schwebten rothgelbe Dämpfe, welche mit einer Pipette aufgesaugt und in Jodkaliumstärkekleister gebracht die schönste Blaufärbung hervorriefen.

Aus 11.005 g Monoammoniaksilbernitrit (mit einem Ammoniakgehalt von 1.09 g) wurden in den sauren Vorlagen 0.9095 g Ammoniak aufgefangen. Das mit dieser Base dargestellte Chloroplatinat enthielt 43.79 pCt. Platin.

Der Inhalt des Reaktionskolbens, durch Auswaschen mit Aether vom überschüssigen Jodäthyl befreit, wurde mit Wasser ausgezogen. Die Lösung enthielt Jodwasserstoff, Spuren von salpetriger Säure, aber kein Silber. Sie enthielt auch Ammoniak (0.09 g), welches ein Chloroplatinat mit 43.9 pCt. Platin lieferte.

Der in Wasser unlösliche Theil des Reaktionsproduktes war Silberjodid. Sein Gewicht betrug 14.95 g (Theorie 15 g).

Bei dieser ganzen Operationsfolge geht also sehr wenig Ammoniak verloren. Es werden jedenfalls nur Spuren äthylirter Basen gebildet. Es ist deshalb auch für das Monoammoniaksilbernitrit die Silberammoniumformel eine unzulässige Voraussetzung.

II. Diammoniaksilbernitrit.

Dieses Salz lässt sich am Besten aus alkoholischer Lösung durch Aether ausfällen.

Fein gepulvertes Monoammoniaksilbernitrit wird mit der berechneten Menge alkoholischer Ammoniaklösung (1 Molekül NH_3 auf 1 Molekül AgNO_2NH_3) tüchtig geschüttelt.

Aus der erhaltenen Lösung wird nach Filtration das diammoniakalische Silbersalz durch Aether in Gestalt einer weissen Krystallmasse ausgefällt. Es ist aber kaum möglich, die Substanz zu trocknen. An der Luft giebt sie Ammoniak ab und zieht schnell Wasser an.

In der dabei entstehenden concentrirten Ammoniakflüssigkeit löst sich sodann das ammoniakärmere Silbersalz. Nach weiterem Ammoniakverlust und Wasserverdunstung hinterbleibt schliesslich Monoammoniaksilbernitrit.

Zur Analyse wurde die durch Aether aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedene Substanz mit Aether gewaschen und direkt in Wasser gelöst. Aus dem Verhältnisse von Ammoniak zu Silber lässt sich für die Substanz folgende Zusammensetzung berechnen:

	Versuch a)		Versuch b)		Berechnet für $\text{AgNO}_2(\text{NH}_3)_2$ pCt.
	g	pCt.	g	pCt.	
Silber	0.3626	57.44	0.5356	57.44	57.44
Ammoniak	0.1174	18.60	0.1627	17.45	18.10
NO_2	24.46

III. Triammoniaksilbernitrit.

Trockenes, feingepulvertes Monoammoniaksilbernitrit absorbiert Ammoniakgas, unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwicklung und verwandelt sich dabei in eine weisse, zusammenhängende Masse. Diese ist in Wasser leicht löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur der atmosphärischen Luft ausgesetzt, verliert sie Ammoniak und zerfliesst durch schnelle Wasseraufnahme. In dieser Hinsicht gleicht die Verbindung ganz dem eben beschriebenen Diammoniakderivat.

Zur Analyse wurden gewogene Mengen von AgNO_2NH_3 während 30—50 Minuten der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas ausgesetzt, die Ammoniakatmosphäre so schnell wie möglich durch trockene Luft verdrängt, die feste, weisse Masse in Wasser aufgelöst und durch Titration das gebundene Ammoniak bestimmt. Man erhielt folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{AgNO}_2(\text{NH}_3)_3$
a) $\text{AgNO}_2\text{NH}_3 = 1.2094$ g.		
Ag = 0.7637	52.7	52.7 pCt.
$\text{NH}_3 = 0.3452$	23.82	24.85 »
b) $\text{AgNO}_2\text{NH}_3 = 1.3334$ g.		
Ag = 0.8420	52.7	52.7 pCt.
$\text{NH}_3 = 0.3872$	24.23	24.85 »

Wenn auch das salpetrigsaure Silberammoniak sets in sehr dünner Schicht auf dem Boden des Reaktionskölbchens ausgebreitet lag, so wurde doch kein Produkt mit theoretischem Ammoniakgehalte erzielt. Es rührt dieses wahrscheinlich daher, dass sich durch das Schmelzen des Monoammoniaksilbernitrits leicht Klümpchen oder zerfliessende Massen bilden, deren innerer Kern nicht leicht mit Ammoniak gesättigt wird.

Mit der Untersuchung der essigsauren Silberammoniakverbindungen ist schon ein Anfang gemacht. Die Schwefelsäure- und Phosphorsäurederivate werden mit in den Kreis der Betrachtungen gezogen.

St. Nicolas, am 22. September 1883.