

5. A. Reychler: Zur Geschichte der Silberammoniakverbindungen.

(Eingegangen am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Silbernitrat, Ammoniak und Aldehyd.

Eine Verbindung dieser drei Constituenten hat schon Liebig in Händen gehabt. Wallach, Mixer und schliesslich C. Liebermann und A. Goldschmidt haben den Gegenstand weiter bearbeitet: es wurde die Substanz vollständig analysirt und zwei Modifikationen unterschieden, eine wasserfreie (Diäthylidenimid-Silbernitrat) und eine wasserhaltige. Diese Verbindungen sind für meine theoretischen Ansichten von solcher Bedeutung, dass ich die Untersuchung wiederholt und etwas weiter ausgedehnt habe.

Monoammoniaksilbernitrat und Aldehyd.

Wenn eine wässrige Lösung von 1 Mol. Silbernitrat und 1 Mol. Ammoniak mit ziemlich viel Aldehyd versetzt wird so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag. Dieser besteht aus Blättchen, welchen variirende Mengen anderer Krystallformen beigemischt sind. Die procentische Zusammensetzung ist denn auch keine constante. Es wurde in verschiedenen Präparaten gefunden:

	1	2	3	4	5
Silber . . .	41.56	41.87	41.99	41.13	40.96
Ammoniak .	12.80	11.99	12.71	—	—

Diammoniaksilbernitrat und Aldehyd.

I. Verbindung mit Krystallwasser.

Durch Zusatz von Aldehyd zu einer Lösung von Diammoniaksilbernitrat wurde ein nicht viel besseres Resultat erhalten. Der Niederschlag war äusserst mikrokrystallinisch, und enthielt 41.78 pCt. Silber. Aus der abfiltrirten Mutterlauge wurden neue Krystalle erhalten, mit einem Silbergehalte von 41.27 pCt.

Zur Bereitung reiner Substanz lässt sich folgende Methode mit bestem Erfolge anwenden. Etwa 100 ccm Silbernitratlösung ($\frac{3}{5}$ normal) werden mit 15 ccm Ammoniakflüssigkeit (4fach normal) versetzt, so dass wesentlich eine mässig concentrirte Lösung von Monoammoniaksilbernitrat vorhanden. Nach dem Entfernen des gefällten Silberoxyds durch Filtration wird Aldehyd zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag sich durch Schütteln nicht mehr leicht wieder auflöst. Weiterer

Zusatz eines zweiten Ammoniakmoleküls (15 ccm) veranlasst sodann die Ausscheidung von sechsseitigen Blättchen, welche mit Alkohol und Aether gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet die reine Substanz darstellen.

Gewöhnlich ist der Niederschlag völlig weiss, und nicht von der Bildung eines Silberspiegels begleitet. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint er in Gestalt sechsseitiger länglicher Blättchen. In Wasser ist er wenig, in Alkohol noch weniger, und in Aether fast nicht löslich. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen einen Silberspiegel aus.

Die trocknen Krystalle lassen sich im Gläschen ziemlich lange aufbewahren. Pulverisirt zersetzt sich die Substanz schon nach einigen Tagen: die Masse zeigt einen Stich ins Graue, wird feucht, und besitzt Aldehydgeruch. Sie kann schliesslich sogar einen Silberspiegel an den Wänden des Gläschens ausscheiden.

Zerstreutes Licht scheint keinen sehr grossen Einfluss auf die Substanz auszuüben.

Wenn die Substanz einige Zeit hindurch auf 100° erwärmt wird, tritt Bräunung und Zersetzung ein. Bei höherer, aber nicht sehr hoher Temperatur, schmilzt die Masse und verpufft. Das Schmelzen verhindert das Ausschleudern fester Produkte, sodass eine Silberbestimmung auf diesem Wege ohne Verlust ausführbar ist.

Die Zusammensetzung der Substanz wurde aus folgenden Analysen hergeleitet:

	A	B ¹⁾	C ¹⁾	D	Berechnet für C ₄ H ₁₀ N ₃ O ₃ Ag + 1/2 aq.
Silber	40.45	40.60	40.71	40.81	40.75
Ammoniakalischer Stickstoff	10.41	10.39	10.48	10.49	10.56
NO ₃	—	23.12	23.45	—	23.39
Kohlenstoff	—	—	18.16	—	18.11
Wasserstoff	—	—	4.90	—	4.20
Sauerstoff des Wassers	—	—	—	—	3.02
					100.03

¹⁾ Die Substanz B bestand aus Blättchen, denen selten Krystalle gedrängterer Form beigemischt waren. Die Substanz C hatte ein vollkommen homogenes Aussehen.

Das Silber wurde als Chlorsilber oder als Metall gewogen. Letztere Bestimmungsweise nimmt nicht viel Zeit in Anspruch. Die bei der Verpuffung der Substanz sich bildenden organischen Produkte werden in der Glühhitze verflüchtigt, und die rückständige Kohle verbrannt.

Das Ammoniak kann, unter Zugabe von Natriumchlorid direkt titirt werden.

Zur Bestimmung der Salpetersäure ist die Liebermann-Goldschmidt'sche Methode zu benutzen.

Die organische Analyse lässt sich leicht auf gewöhnlichem Wege ausführen.

Wenn man die gepulverte Substanz während etwa einer Stunde der Einwirkung eines trocknen Ammoniakstromes aussetzt, so bekommt man eine neue Verbindung, welche auf ein Atom Silber vier Atome ammoniakalischen Stickstoffs enthält. Diese Aufnahme von zwei Ammoniakmolekülen ist von einer nicht sehr bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet.

Ich erhielt folgende analytische Daten:

	Gewicht der Substanz	Silber (berechnet)	Stickstoff (titirt)	Verhältniss von Ag zu N
A	0.7768	0.3165	0.1617	108 : 55.18
B	0.3906	0.1591	0.0749	108 : 50.84
C	1.2037	0.4905	0.2576	108 : 56.71
E	0.9016	0.3674	0.1946	108 : 57.20

Das Gewicht des Silbers wurde aus dem der verbrauchten Substanz berechnet (Ag = 40.75 pCt.).

Der als Ammoniak vorhandene Stickstoff wurde, nachdem die Ammoniakatmosphäre durch Luft verdrängt worden war, durch Titration bestimmt.

Das theoretische Verhältniss von Silber zu Stickstoff ist

$$108 : 56 = (1 \text{ At. Ag}) : (4 \text{ At. N}).$$

Die grösseren Abweichungen von diesen Zahlen lassen sich theilweise aus der Abweichung im Silbergehalte der entsprechenden Substanz erklären. Das am besten stimmende Resultat wurde mit der reinen, vollständig analysirten Substanz C erhalten.

II. Wasserfreie Verbindung.

Diese erhält man nach A. Goldschmidt, wenn zu einer alkoholischen Lösung von Aldehyd und Ammoniak vorsichtig Silbernitratlösung hinzugefügt wird. Ich bediente mich folgender Proportionen:

Alkohol	250 ccm,
Aldehyd	20 »
Ammoniaklösung (vierfach normal)	20 » = 4 Moleküle.
Silbernitratlösung ($\frac{3}{5}$ normal)	33 » = 1 »

Es entstand wirklich ein weisser Niederschlag, der aber so mikrokristallinisch war, dass er unter bedeutender Vergrößerung fast amorph erschien.

Wenn aber ein etwas verdünnterer Alkohol und eine grössere Menge Ammoniak (6 bis 8 Moleküle) in Anwendung kamen, so schieden sich langsam grössere Krystalle aus. Der Niederschlag lieferte bei der Analyse theoretische Zahlen, bestand aber nicht aus sechsseitigen Blättchen, sondern aus Krystallkörnern, deren Form ich jedoch, bei Mangel an polarisirenden Hilfsapparaten, nicht näher bestimmen konnte.

Die wasserfreie Substanz wurde, wie gewöhnlich, mit Alkohol, Aether und trockener Luft gewaschen und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	F	G	H	I	K	Berechnet für $C_4H_{10}N_3O_3Ag$
Silber	41.93	42.30	42.14	41.95	41.95	42.19
	—	42.15	—	—	—	—
Ammoniak- stickstoff	10.85	10.94	—	—	—	10.94

Die Substanzen F und I waren sehr mikrokristallinisch. Einzelne grössere Krystalle zeigten Blätterform. Diese Produkte schienen aber auch nicht ganz wasserfrei zu sein (nur 41.93 pCt. Silber).

Im Niederschlage K konnten beide Krystallformen, Blättchen und Körner deutlich neben einander erkannt werden. Letztere hatten die Oberhand. Am Reinsten war die Substanz G. Sie bestand aus lauter Krystallkörnern, welche unter dem Mikroskop deutlich erkennbar waren.

Ich habe demnach die reine Substanz in Körnern erhalten. Beimengung von Blättchen hatte eine Erniedrigung des Silbergehaltes zur Folge.

Die wasserfreie Verbindung wurde auch der Einwirkung trocknen Ammoniakgases ausgesetzt. Es wurde dabei soviel vom letzterem

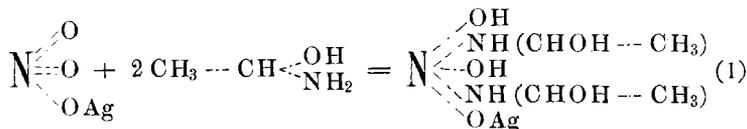
weiter aufgenommen, dass in der neuen Substanz auf ein Atom Silber vier Atome ammoniakalischen Stickstoffs durch die Analyse gefunden wurden. Es erhellt dieses aus folgenden Zahlen:

	Gewicht der Substanz	Silber (berechnet)	Stickstoff (titirt)	Verhältniss von Ag zu N
H	1.2740	0.5376	0.2825	108 : 56.75
I	0.9931	0.4191	0.2230	108 : 57.46

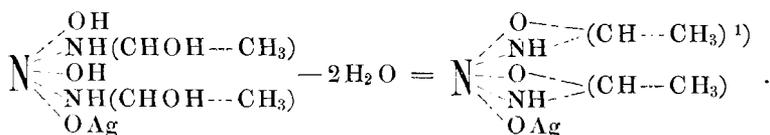
III. Theoretische Betrachtungen.

In der Abhandlung von C. Liebermann und A. Goldschmidt heisst es: »Die Verbindung $C_4 H_{10} N_3 Ag O_3$ lässt sich als eine Doppelverbindung $2 (C_2 H_4 \cdot NH) + AgNO_3$ auffassen, wonach sie die Silbernitratverbindung des bisher unbekanntes Aethylidenimids $C_2 H_4 \equiv NH$ ist. Wir haben ihr demnach obigen Namen (Aethylidenimid-Silbernitrat) gegeben, ohne indessen zu verkennen, dass sie auch noch anders wie als Doppelverbindung, z. B. als salpetersaures Diäthylidenimidsilber formulirbar ist.« Diesen zwei Auffassungen will ich eine dritte zur Seite stellen; und diese hat den Vortheil, dass sie diese ziemlich complicirten Verbindungen, ganz ähnlich den einfacheren Silberammoniakderivaten, in einheitlichen Formeln auszudrücken vermag.

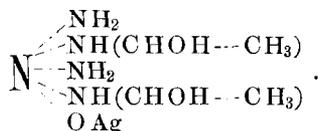
Wenn man das Aldehydammoniak, welches als $CH_3 \text{---} CH \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ zu formuliren ist, dem Silbernitrat gegenüber die Rolle eines Ammoniakmoleküls spielen lässt, so wird die Bildung folgenden Produktes leicht verständlich:



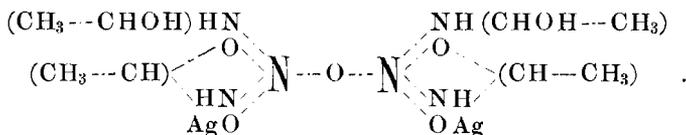
und dieses Produkt braucht nur zwei Moleküle Wasser abzugeben, um in die oben beschriebene wasserfreie Verbindung $C_4 H_{10} N_3 O_3 Ag$ überzugehen. Ich nehme an, dass ein Säurehydroxyl und ein Alkoholhydroxyl ein Molekül Wasser ausscheiden und also eine Art intramolekularer Aetherification stattfindet.



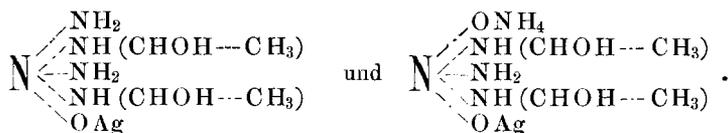
Durch Aufnahme von zwei Molekülen Ammoniak wird das abgespaltene Wasser ersetzt, und es entsteht die ammoniakreichere Verbindung:



Die Substanz mit $\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser ist dem Salpetersäurehydrat $[(\text{OH})_4 \equiv \text{N} \cdots \text{O} \cdots \text{N} \equiv (\text{OH})_4]$ ähnlich zu formuliren, indem zwei Moleküle der Substanz (1) auf Kosten zweier Hydroxylgruppen 1 Molekül Wasser abgeben:

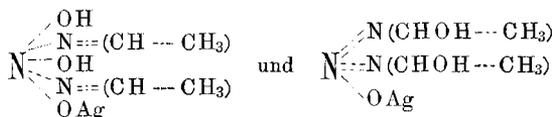


Durch Aufnahme von 4NH_3 spaltet sich diese Formel und es entstehen:



Ob diese ammoniakreicheren Verbindungen beständig, ob sie in wässriger Lösung existenzfähig, bleibe dahingestellt. Hauptsache ist, dass in denselben die angedeutete Menge Ammoniak gefunden wurde.

¹⁾ Man kann auch die Wasserabspaltung in anderer Weise geschehen lassen und kommt dann zu folgender Formel:



In der ersteren kommt die Anwesenheit des Aldehyds nicht mehr zum Ausdruck, in der zweiten scheint sogar die Salpetersäure verloren. In der von mir angenommenen Formel kommt, wie in den chemischen Eigenschaften der Substanz, der Einfluss eines jeden Constituenten zur Geltung.

Meine Studien über Silberammoniakverbindungen haben es mich versuchen lassen, in unitaren Formeln eine Reihe von Körpern zu erklären, welche bis jetzt allgemein zu den aus Moleküladditionen hervorgehenden gezählt wurden. In diesem Falle lässt sich meine Interpretation consequent durchführen. Ob sie auch allgemein anwendbar ist, wird erst durch weitere Studien über die Ammoniakverbindungen anderer Metalle entschieden werden.

Silberacetat und Ammoniak.

Es ist mir nicht gelungen das Monoammoniakderivat zu erhalten. Silberacetat bleibt zum grössten Theile ungelöst, wenn auf ein Molekül des Salzes ein Molekül Ammoniak zugefügt wird. Ist die Ammoniakflüssigkeit eine wässerige und wird zum Kochen erhitzt, so krystallisiren aus der abfiltrirten Lösung Nadeln heraus, deren Silbergehalt angenähert dem des Silberacetats entspricht ($\text{Ag} = 64.40$ pCt.; kein Ammoniak). Wird aber eine alkoholische Ammoniaklösung angewendet, so wird aus der abfiltrirten Lösung durch Aether ein Krystallniederschlag ausgefällt, der Diammoniak-Silbersalz enthält ($\text{Ag} = 54.81$ pCt., $\text{NH}_3 = 13.50$ pCt.).

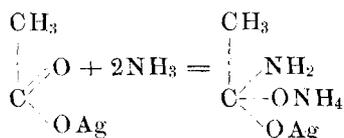
Das Diammoniak Silberacetat lässt sich leicht darstellen, wenn man über das essigsäure Silbersalz einen Strom trockenen Ammoniaks hinstreichen lässt. Die Absorption erfolgt rasch unter bedeutender Wärmeentwicklung; es ist sogar zweckmässig die Stärke des Stromes anfangs zu mässigen, da sonst die Substanz an den zuerst angegriffenen Stellen schwarzbraune Zersetzungsprodukte liefert. Man erhält so eine weisse Substanz, welche an der Luft Ammoniak verliert, und in Wasser, unter Zurücklassung einer geringen braunen Trübung, leicht löslich ist.

Die Menge des aufgenommenen Ammoniaks kann, unter Zusatz von Natriumchlorid, durch direkte Titration bestimmt werden.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag} = 1.0177$ g		
Ag = 0.6581 g	53.73	53.73 pCt.
$\text{NH}_3 = 0.2079$ g	16.97	16.92 »
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag} = 0.9356$ g		
Ag = 0.6050 g	53.73	53.73 »
$\text{NH}_3 = 0.1912$ g	16.98	16.92 »
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag} = 1.1376$ g		
Ag = 0.7357 g	53.73	53.73 »
$\text{NH}_3 = 0.2329$ g	17.00	16.92 »

Eine wässrige Lösung dieser Verbindung, der Luft ausgesetzt, verlor Ammoniak und schied nach mehreren Tagen Krystalle aus mit 64.23 pCt. Silber.

Die Anzahl der in diesem Falle aufzunehmenden Ammoniakmoleküle war theoretisch aus folgender Formel herzuleiten:



Diammoniaksilberacetat und Aldehyd.

In einer wässrigen Lösung von Diammoniaksilberacetat (mit trockenem $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$ und vierfach normaler Ammoniakflüssigkeit hergestellt), entstand, nach Zugabe einer bedeutenden Menge Aldehyds, eine Fällung von weissen Krystallnadeln, welche mit Alkohol und Aether gewaschen und bei etwa 50° getrocknet, einen Silbergehalt von 64.35 pCt. besaßen. Von Ammoniak war eine Spur zugegen.

In Wasser sehr wenig löslich, darin beim Kochen keinen Silberspiegel erzeugend, war die Substanz leicht als unreines Silberacetat zu erkennen. Es wäre demnach anzunehmen, dass dem Diammoniaksilberacetat vom Aldehyd das Ammoniak entzogen werde. Eine Verbindung des Silbersalzes mit Ammoniak und Aldehyd kommt nicht zu Stande.

In einer vorläufigen Mittheilung habe ich ein sogenanntes Argentamineraldehydat angekündigt. Da ich damals mit zwar sehr concentrirtem, aber unreinem, säurehaltigem Aldehyd arbeitete, ist es sehr wohl möglich, dass die 64.30 pCt. Silber enthaltende Substanz ganz einfach verunreinigtes Silberacetat gewesen ist, denn es giebt Monoammoniaksilbernitrat mit nicht sehr viel reinem Aldehyd keine bedeutende Fällung. Ist aber der Aldehyd essighaltig, so sind die Bedingungen zur Bildung eines mit Silbernitrat, Ammoniak und Aldehyd verunreinigten Silberacetats erfüllt.

Brüssel, Universitätslaboratorium des Prof. de Wilde.