

434. A. Reychler: Zur Geschichte der Silberammoniakverbindungen.

(Eingegangen am 13. August.)

I. Silberphosphat und Ammoniak.

Ein ammoniakalisches Silberphosphat wurde bis jetzt nicht beschrieben.

H. Terreil¹⁾ hat zwar zur Darstellung einer solchen Verbindung die Methode zu benutzen versucht, nach welcher es ihm gelang, die Körper AgCl , 2NH_3 und AgJ , 2NH_3 krystallinisch zu bereiten. Als er aber ammoniakgesättigtes Silberphosphat mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit im zugeschmolzenen Rohr auf 100°C . erwärmte, bräunte sich das Gemisch unter Ausscheidung einer tiefbraunen Substanz. Es war somit die Bildung von Knallsilber und eine gewaltige Explosion zu befürchten, wie sie bei einer ähnlichen Behandlung des Bromsilbers schon vorgekommen war. Der Versuch wurde, als zu gefährlich, eingestellt.

Durch Verdunsten einer mit Silberphosphat gesättigten Ammoniakflüssigkeit lässt sich kein constantes Produkt erzielen. Giesst man aber eine solche (auch ungesättigte) Lösung in Alkohol, so fällt ein weisser Niederschlag heraus. Dieser ist äusserst unbeständig: der Luft, oder dem Einfluss irgend welchen Waschmittels ausgesetzt, giebt er sehr schnell Ammoniak ab, und kehrt zur gelben Farbe zurück. Es wird dadurch die Analyse unmöglich.

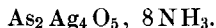
Als letztes Erkennungsmittel blieb noch das Verhalten des Silbersalzes gegen trockenes Ammoniak zu erproben. Der Versuch wurde in kleinen Kölbchen ausgeführt, durch deren Gewichtsvermehrung die Absorption des Gases angegeben war. Diese war eine sehr langsame, so dass erst nach 14 Tagen, als 2 g $\text{P Ag}_3\text{O}_4$ nur noch etwa 0.002 g NH_3 täglich aufnahmen, die Operation unterbrochen wurde. Auf jedes Molekül Silberphosphat waren drei bis vier Moleküle Ammoniak hinzugekommen²⁾. Die Farbe des Produktes zeigte nur noch einen Stich in's Gelbe, so dass ich geneigt bin, anzunehmen, die weisse Verbindung werde durch die Formel $\text{P Ag}_3\text{O}_4$, 4NH_3 ausgedrückt.

1) Terreil, Comptes rendus 98, 1279 und diese Berichte XVII, 308.

2) 1.9940 g $\text{P Ag}_3\text{O}_4$ absorbirten 0.2795 g NH_3 ,
 1.8465 g » » 0.2655 g » .

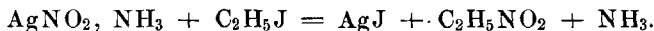
Beim Verdrängen von Luft durch Ammoniak findet Gewichtsverminderung statt. Die nöthige Correctur wurde vorgenommen. — Uebrigens wurde zur Controle das fixirte Ammoniak durch Erhitzen ausgetrieben und alkalimetrisch bestimmt.

Die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme wird erhöht durch die Existenz des von Aimé Girard¹⁾ beschriebenen Salzes:



II. Monoammoniaksilbernitrit und Aethyljodid²⁾.

Die Reaktion verläuft, wie früher schon angegeben, nach folgender Gleichung:



Gastförmig entweichen Ammoniak, Aethylnitrit und ein wenig durch den Rückflusskühler mitgerissenes Aethyljodid. Die am Ende des Apparates vorgelegte Salzsäure nimmt dabei eine gelbe Farbe an, enthält jedoch kein freies Jod. Von ihr wird Jodkaliumstärkekleister blau, Eisenvitriollösung braun gefärbt. Die nicht absorbierten Gase liefern dieselben Reaktionen. Es ist dadurch die Anwesenheit des Aethylnitrits oder seiner Zersetzungsprodukte erwiesen.

Ausser dem Aethylnitrit bildet sich auch, und zwar in sehr bedeutender Menge, das andere Isomere von der Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, das Nitroäthan. Dieses bleibt im Reagirkolben zurück und kann mittelst Aether oder Benzol von den festen Produkten getrennt werden.

Aus der ätherischen Lösung lässt sich durch Destillation eine bei 110—117° siedende Flüssigkeit gewinnen, welche, in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Natronlauge versetzt, einen Niederschlag liefert von Nitroäthannatrium.

Hat man aber Benzol zum Ausziehen gebraucht, so lässt sich dieselbe Alkaliverbindung durch Einwirkung von metallischem Natrium darstellen. Diese ist an ihrer Explodirbarkeit und an ihren charakteristischen Reaktionen leicht zu erkennen.

In einem Versuche, wo 36 g Monoammoniaksilbernitrit verbraucht wurden, erhielt ich etwa 9 g trocknes Nitroäthannatrium (theoretische Ausbeute = 20 g). Die Ausfällung war keine ganz vollständige gewesen und beim Filtriren und Auswaschen hatte ich nicht unerhebliche Verluste erlitten. Die Substanz enthielt nur Spuren von Natriumjodid.

Aus dem Vorhergehenden lässt sich schliessen, dass bei der eben beschriebenen Reaktion, ausser dem Ammoniak, dieselben Produkte gebildet werden, wie bei der Wechselwirkung von Silbernitrit und Aethyljodid.

1) Aimé Girard, Comptes rendus 36, 793.

2) Siehe auch diese Berichte XVI, 2426.

III. Monoammoniaksilbernitrit und Methyljodid.

Bei der Einführung des Methylradikales bleibt die Reaktion im Wesentlichen dieselbe. Gasförmig entweichen Ammoniak (Chloroplatinat mit 43.72 pCt. Platin), Methylnitrit und ein wenig Methyljodid. Die vorgelegte salzsaure Flüssigkeit und die durchgehenden Gase liefern dieselben Reaktionen wie im vorigen Falle.

Nitromethan wird in reichlicher Menge gebildet. Es lässt sich aus den im Reagirkolben zurückbleibenden Produkten leicht ausziehen und an den charakteristischen Eigenschaften seines Natriumderivates zweifellos erkennen. Da nun V. Meyer und O. Stüber¹⁾ bei der Einwirkung von Methyljodid auf Silbernitrit die Bildung von Methylnitrit nicht beobachtet haben, so hätte in diesem Falle die Anwesenheit des Ammoniaks den Process doch einigermaassen beeinflusst.

Zur Controle habe ich Methyljodid auf Silbernitrit (10 g) einwirken lassen, unter Anwendung eines kräftigen Rückflusskühlers, dessen senkrechte Ableitungsröhre auf einer Länge von 60 bis 70 Centimetern umgeben war von einer Kältemischung (-8°). Zur Regulirung des entweichenden Dampfstromes wurde das Methyljodid langsam aus einem Scheidetrichter zugegeben. Schon die ersten Dämpfe besaßen die Eigenschaft, angesäuertes Jodkaliumkleister blau zu färben. — Die Einwirkung wurde darauf kurze Zeit durch mässiges Erwärmen unterstützt und die entwickelten Dämpfe in schwacher Salzsäure aufgenommen. In Jodkaliumlösung gebracht, rief die saure Flüssigkeit eine nicht unbedeutende Jodausscheidung hervor.

Da nun das Nitromethan erst bei 101° C. zu sieden anfängt, glaube ich das Entstehen einer geringen Menge Methylnitrit annehmen zu dürfen.

Es wäre allerdings zweckmässig, diese Versuche unter Anwendung von mehr Substanz und einer energischen Kühlvorrichtung zu wiederholen. Diese Frage interessirt mich aber nur in zweiter Linie. Weit wichtiger ist es für die Theorie der Silberammoniakverbindungen, auch in diesem Falle gefunden zu haben, dass die entwickelte Ammoniakbase kein Alkoholradikal enthält.

St. Nicolas, am 7. August 1884.

¹⁾ Diese Berichte V, 517 und Ann. Chem. Pharm. 171, 27.