

Kohlensäure und Aldehyd. Wir zeigten vor einiger Zeit¹⁾, dass Brenztraubensäure, in der That, in diese beiden Produkte zerlegt werden kann. Ausserdem weiss man aus unseren Versuchen, dass Brenztraubensäure leicht zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt werden kann.

Dies analoge Verhalten der Angelikasäure gegen Kaliumpermanganat deutet darauf hin, dass diese Säure eine ähnliche Constitution haben muss als Tiglinsäure. Bekanntlich verhalten sich diese beiden Säuren in vielen Reaktionen völlig gleich, z. B. in dem Verhalten gegen Brom, Bromwasserstoff und Kali. Es ist sehr bemerkenswerth, dass auch die von uns untersuchte Reaktion, welche in der Kälte und in verdünnten Lösungen vorgenommen wurde, also unter Umständen, welche eine Umlagerung der einen Säure (Angelikasäure) in die andere fast auszuschliessen scheinen, doch zu keinerlei Resultat geführt hat.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

509. A. Reyhler: Zur Geschichte der Silberammoniakverbindungen.

(Eingegangen am 30. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Ammoniakalische Silbersalze organischer Säuren.

Den zwei schon bekannten Verbindungen

- a) Diammoniaksilberacetat²⁾ und
- b) Tetraammoniaksilberoxalat³⁾

reihen sich folgende an.

c) Hexaammoniaksilbercitrat.

Das Silbercitrat absorbirt trockenes Ammoniakgas unter einer bis zur Bräunung⁴⁾ der Substanz gehenden Wärmeentwicklung. Die Ammoniakaufnahme entspricht vier bis fünf Molekülen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 841.

²⁾ Diese Berichte XVII, 41.

³⁾ Souchay und Lenssen, Dict. de Wurtz.

⁴⁾ Theilweise Zersetzung.

In wässrigem Ammoniak ist das Silbercitrat leicht löslich, und zwar sind auf 1 Mol. des neutralen Silbersalzes 6 Mol. Ammoniak erforderlich. Die so erhaltene Lösung riecht nicht nach Ammoniak.

$C_6H_5Ag_3O_7$	Ammoniaklösung, tetranormal,	
	gebrauchte cem	berechnete cem (6 Mol.)
2.3935	6.9	6.94
5.4773	15.6	15.80
2.1285	6.25	6.17

Mit einer genügenden Menge Alkohol versetzt, scheidet diese Lösung einen dicken, zähen Syrup aus, welcher, mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst, eine Flüssigkeit liefert, welche auf 3 At. Silber (1 Mol. Silbercitrat) 6 Mol. Ammoniak erhält.

Ag	NH_3	Verhältniss Ag : NH_3
2.6108	9.7922	108 : 32.8
1.4105	0.4063	108 : 31.1

d) Diammoniaksilberbenzoat.

Das Silberbenzoat absorbiert unter bedeutender Wärmeentwicklung trockenes Ammoniak bis zum Betrage von zwei Molekülen. Die Verbindung besitzt weisse Farbe und ist wasserlöslich.

$C_6H_5CO_2Ag$	Absorbiertes Ammoniak	
	Gefunden	Berechnet (2 Mol.)
2.0471	0.3043	0.3039
2.9573	0.4403	0.4391

e) Diammoniaksilberpikrat.

Die Angabe von Carey-Lea ¹⁾, nach welcher das Silberpikrat mit 2 Mol. Ammoniak eine gelbe, krystallinische, wenig wasserlösliche Verbindung bildet, habe ich bestätigt gefunden.

¹⁾ Chemical News 1861 und Rép. de Chimie pure 1861.

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ O Ag, 2 NH ₃
Ag	28.94	29.15 pCt.
NH ₃	9.05	9.19 »

Monoammoniakammoniumpikrat. Die Kraft, welche das Ammoniak im Molekül des eben citirten Silbersalzes festhält, soll in einer oder zwei der substituierenden Nitrogruppen gesucht werden. Es erhellt dieses aus folgender Beobachtung: Bei niedriger Temperatur (unter 0°) kommt durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Ammoniumpikrat die Verbindung: C₆H₂(NO₂)₃ONH₄, NH₃ zu Stande.

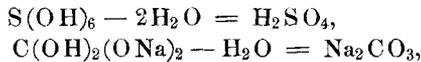
Ammoniumpikrat	Versuchsdauer	Absorbirtes Ammoniakgas	
		Gefunden	Berechnet (1 Mol.)
4.2852	2 Stunden	0.2856	0.2961
2.5710	1 Stunde	0.1768	0.1776

Bei Sommertemperatur (etwa 26°) wird vom Ammoniumpikrat kaum eine Spur Ammoniak aufgenommen.

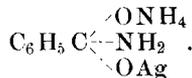
II. Theoretisches.

Die Constitution der von mir beschriebenen Substanzen erkläre ich in folgender Weise.

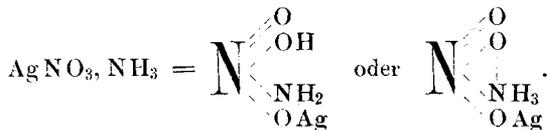
Die meisten Säuren und Salze sind wasserärmere Derivate sogenannter Orthoverbindungen:



und können als solche nicht nur Hydratwasser, sondern auch Ammoniak aufnehmen. In einzelnen Fällen ist der Mechanismus dieser Reaktion sehr wohl bekannt: ebenso wie aus CO₂ + 2NH₃ das Ammoniumcarbonat entsteht, lässt sich aus C₆H₅CO₂Ag + 2NH₃ das Diammoniaksilberbenzoat herleiten:



Für die Monoammoniakderivate sind zweierlei Formeln möglich:



Wenn es sich um Ammoniakverbindungen salpetrigsaurer oder salpetersaurer Salze handelt, ist die ammoniakanziehende Kraft offenbar in der Nitrogruppe zu suchen. Nur durch diese Annahme lässt sich das Zustandekommen eines Diammoniakammoniumnitrats ¹⁾ oder eines Monoammoniakammoniumpikrats in unitären Formeln erklären.

Gegen die Silberammoniumtheorie habe ich schon früher Beweisgründe angeführt (Monoammoniak Silbernitrat- und -nitrit-Alkyljodide).

Eine ausführliche Behandlung des Gegenstandes erfolgt an anderer Stelle.

510. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Beim Erhitzen des Brucins mit Salzsäure wurde unter Entwicklung von Chlormethyl ein in feinen, kaum gelblich gefärbten Nadeln krystallisirendes Spaltungsprodukt erhalten, welches bei 284° C. schmolz. Frisch gefällt löst es sich in Alkalien leicht und wurde durch Kohlensäure und vorsichtigen Zusatz anderer Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Mit Eisenchlorid färben sich die Nadeln blauviolett, mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure blutroth. Salpetersäure rief eine braungelbe Färbung hervor.

Die Elementaranalyse ergab im Durchschnitt 69.63 pCt. Kohlenstoff und 6.73 pCt. Wasserstoff, während unter Annahme einer Monoxymethylgruppe im Brucin 69.47 pCt. Kohlenstoff und 6.31 pCt. Wasserstoff erforderlich sind.

Das Platinsalz bildete bronzeschillernde Blättchen, die unter dem Mikroskop als seesternförmige Kreuze erschienen. Das Goldsalz wurde in tief-orangerother Nadeln erhalten.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung wurden 16.77 pCt. Platin gefunden, während die Berechnung 16.60 pCt. verlangt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten: 45.55 pCt. Kohlenstoff und 4.44 pCt. Wasserstoff. Berechnet wurden für die Monoxyverbindung: 45.15 pCt. Kohlenstoff und 4.27 pCt. Wasserstoff.

¹⁾ Raoult, Comptes rendus LXXVI, 1261. — Divers, Comptes rendus LXXVII, 788.