

Es kann bei niedriger Temperatur aus einer sehr concentrirten Lösung in Ligroin umkrystallisirt werden. Es schmilzt bei 23°. Es ist wahrscheinlich mit dem Campholacton stereoisomer. Es ist noch nicht in genügender Menge für die Analyse bereitet, aber seine lactonartige Natur wird ganz bestimmt angezeigt durch seine Unlöslichkeit in Barytlösung und Rückbildung durch Mineralsäuren, und seine Beständigkeit gegen Permanganat.

Die Säure, welche bei 180° schmilzt und in Wasser ziemlich leicht löslich ist, war nur in kleiner Menge gebildet und nicht ganz rein erhalten. Ihre Verbrennung gab Procente: C 50.79, H 6.88.



Eine Säure $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche vielleicht



aus Isolauronolsäure durch Oxydation gebildet würde, sollte Procente: C 49.54, H 6.42 geben. Zu weiteren Versuchen reichte die Menge nicht aus.

Ich beabsichtige zunächst, mich mit der Oxydation der cistrans-campholytischen Säure und mit der Reduction der beiden campholytischen Säuren zu beschäftigen. Die cis-campholytische Säure giebt mit Amylalkohol und Natrium eine ölige Säure.

Die Verhältnisse zwischen den Verbindungen, welche in dieser Mittheilung beschrieben sind, ist aus der beigegebenen Tabelle ersichtlich.

Die Einzelheiten dieser Versuche werden im American Chemical Journal erscheinen.

Terre Haute, Indiana, U. St. A., 2. März 1894.

Rose Polytechnic Institute.

123. A. Reychler: Zur Constitution der Silberammoniakverbindungen.

(Eingeg. am 18. März; mitgeth. von Hrn. M. Freund.)

In einigen früheren Veröffentlichungen über denselben Gegenstand ¹⁾ habe ich hauptsächlich darin einen Grund gegen die Annahme der Silberammoniumtheorie gefunden, dass bei der Einwirkung eines Alkyljodids auf Ammoniak-silbernitrat oder -nitrit keine Aminbase gebildet wird.

Ich habe jetzt die Silberammoniaksalze und einige nahe verwandte Körper nach physikalisch-chemischer Hinsicht untersucht und beehre mich in folgenden zwei Tabellen der Gesellschaft die erhaltenen Resultate mitzutheilen.

¹⁾ Diese Berichte 16, 990, 2420, 2425; 17, 41, 1840, 2263.

I. Erniedrigung des Gefrierpunktes ¹⁾.

		In 100 g Wasser		Depression		Diff.
		Wasserfreies Salz (+ NH ₃)	Ammoniak	beob.	molecular	
1	Ag NO ₃	4.497		0.860	32.5	} 0.4
2	Ag NO ₃ . 2 NH ₃	5.397	0.900	0.870	32.9	
3	Ag NO ₃ . 3 NH ₃	3.898	0.900	0.925	52.5	} 19.6
4	Ag NO ₂ . 2 NH ₃	4.973	0.900	0.855	32.3	
5	Ag NO ₂ . 3 NH ₃	3.616	0.900	0.914	51.8	} 19.5
6	C ₂ H ₃ O ₂ Ag . 2 NH ₃	5.317	0.900	0.949	35.9	
7	Ag ₂ SO ₄ . 4 NH ₃	6.703	1.200	0.795	45.1	} 19.4
8	Ag ₂ SO ₄ . 5 NH ₃	5.251	1.124	0.853	64.5	
9	Cu (NO ₃) ₂	3.303		0.860	48.8	} 2.5
10	Cu (NO ₃) ₂ . 4 NH ₃	4.503	1.200	0.905	51.3	
11	Cu SO ₄	4.214		0.515	19.5	} 7.7
12	Cu SO ₄ . 4 NH ₃	6.013	1.800	0.720	27.2	
13	NH ₃		0.900	1.014	19.15	} 18.3
14	(NH ₄) NO ₃	2.116		0.905	34.2	
15	(NH ₄) NO ₃ . NH ₃	2.566	0.450	1.390	52.5	} 20.6
16	NaH (NH ₄) PO ₄	3.556		1.028	39.6	
17	NaH(NH ₄)PO ₄ .NH ₃	2.682	0.296	1.048	60.2	

II. Elektrisches Leitvermögen:

Von den oben kryoskopisch untersuchten Lösungen wurde die Leitfähigkeit bestimmt, nach Kohlrausch'scher Methode, unter Zugrundelegung der molekularen Leitfähigkeit 112.2 für eine $\frac{1}{50}$ normale Chlorkaliumlösung, bei 18° C.

		Volum des Lösungsmittels ccm	Dichte der Lösung	Volum der Lösung ccm	Leitungsvermögen		Diff.
					spezifisches	äquivalentes	
1	Ag NO ₃	3780	1.0361	3810	0.0207	78.9	} -0.15
2	Ag NO ₃ . 2 NH ₃	3780	1.0312	3860	0.0204	78.75	
3	Ag NO ₃ . 3 NH ₃	5670	1.0195	5780	0.0145	83.8	} 5
4	Ag NO ₂ . 2 NH ₃	3780	1.0285	3860	0.0202	78	
5	Ag NO ₂ . 3 NH ₃	5670	1.0175	5775	0.0147	84.9	} 6.9
6	C ₂ H ₃ O ₂ Ag . 2 NH ₃	3780	1.0275	3875	0.0151	58.5	
7	$\frac{1}{2}$ [Ag ₂ SO ₄ . 4 NH ₃]	2835	1.0440	2900	0.0233	67.6	} 4.1
8	$\frac{1}{2}$ [Ag ₂ SO ₄ . 5 NH ₃]	3780	1.0325	3853	0.0186	71.7	
9	$\frac{1}{2}$ [Cu (NO ₃) ₂]	2835	1.0261	2854	0.0230	65.6	} 6.9
10	$\frac{1}{2}$ [Cu (NO ₃) ₂ . 4 NH ₃]	2835	1.0215	2900	0.0250	72.5	
11	$\frac{1}{2}$ Cu SO ₄	1890	1.0428	1889	0.0152	28.7	} 16.6
12	$\frac{1}{2}$ [Cu SO ₄ . 4 NH ₃]	1890	1.0355	1935	0.0234	45.3	
13	NH ₃	1890	0.9955	1915	0.00062	1.19	} -1.3
14	(NH ₄) NO ₃	3780	1.0082	3828	0.0248	94.9	
15	(NH ₄) NO ₃ . NH ₃	3780	1.0062	3853	0.0243	93.6	

¹⁾ Bei der Ausarbeitung meiner kryoskopischen Angaben ist Hr. Foelen, Apotheker und Student an der hiesigen Universität, mir behülflich gewesen.

Aus den mitgetheilten Zahlen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Die Aufnahme von 2 NH₃ pro Aequivalent Silber (oder Kupfer) verursacht keine oder eine nur sehr geringe Aenderung der Moleculardepression oder des äquivalenten Leitvermögens. Das Ammoniak ist also mit dem gelösten Salze fest verbunden, und zwar ohne Vermehrung der Anzahl der Ionen.

2. Ein weiteres Ammoniakmolekül wird nicht fixirt und bringt auf die physikalischen Eigenschaften der Lösung seinen vollen Einfluss zur Geltung: es vermehrt demnach die Moleculardepression um etwa 20⁰ und erhöht die Leitfähigkeit um ein Geringes.

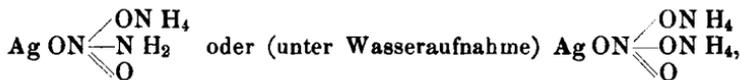
Nur die für das Kupfersulfat gefundenen Zahlen dürften von diesen Regeln etwas abweichen. Es ist aber eine bekannte Thatsache, dass die Salze mehrbasischer Säuren ein in mancher Hinsicht etwas unregelmässiges Verhalten zeigen. Die Abweichungen sind hier übrigens für vier Ammoniakmoleküle relativ gering.

Was nun die Constitution der Silberammoniaksalze betrifft, so lässt sich, wenn man die ältere Silberammoniumhypothese zu vertheidigen sucht, die Aufnahme des zweiten Ammoniakmoleküls nicht erklären. Man könnte zwar das Zustandekommen eines Silberhydrazoniumradicals annehmen und das Di-ammoniaksilbernitrat in folgender Weise formuliren:



wenn nicht die dadurch in Aussicht gestellten reducirenden Eigenschaften gänzlich ausblieben.

Die Fixirung des Ammoniaks auf das negative Radical stösst ebenfalls auf Schwierigkeiten, da das Zustandekommen von

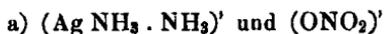


die Bildung neuer Ionen und eine bedeutende Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge haben würde ¹⁾.

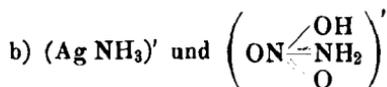
Suchen wir unter Zuhülfenahme der Arrhenius' und van 't Hoff'schen Ansichten das Problem zu lösen, so sehen wir alsbald, dass wir im Diammoniaksilbernitrat z. B. die Ionen Ag und NO₃ nicht annehmen können. Den freien Ionen werden ja doch die Eigenschaften des gasförmigen Zustandes nachgerühmt, sodass die Fixirung des Ammoniaks gar nicht mehr zu erklären wäre.

¹⁾ Von gelöstem Ammoniaknitrat wird kein weiteres Ammoniak aufgenommen. Es resultirt dieses aus dem kryoskopischen und elektrischen Verhalten der Lösungen No. 14 und No. 15; sowie aus dem Geruche der Lösung No. 15. Man bemerkt übrigens allgemein, dass ungebundenes Ammoniak der Lösung seinen Geruch mittheilt. Das Phosphorsalz scheint ebenfalls für ein weiteres NH₃ nur sehr wenig Affinität zu besitzen.

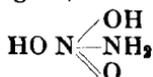
Die Ammoniakmoleküle müssen also in den Ionen selbst eingeschlossen sein, und könnte man folgende Dissociationen annehmen wollen:



oder



Im ersten Fall stösst man aber auf eine schon angedeutete Schwierigkeit. Im zweiten wird ein Ion gebildet, welches auch wohl als doppeltes fungiren könnte (unter bedeutender Erhöhung der Leitfähigkeit). Es ist jedoch möglich, dass die Säure



als einbasisch zu betrachten sei, sodass die Interpretation b) nicht gänzlich ausgeschlossen erscheint.

Ich ziehe es jedoch vor, zu meiner im Bulletin de la Société Chimique, 1892, S. 812 ¹⁾, veröffentlichten Theorie der Lösungen zurückzugreifen und die Zerlegung des gelösten Salzes in ionisirte Molekeln (Säure und Basis) anzunehmen. Für den speciellen Fall der Metallammoniaksalze dürfte die dissociirende Wirkung des Wassers durch diejenige des Ammoniaks unterstützt werden ²⁾, sodass in der Attractionssphäre der basischen Moleküle neben dem dissociirenden Wasser auch eine gewisse Anzahl Ammoniaktheilchen anzunehmen wäre. Diese letzteren befänden sich also in einem grösseren Molekülcomplex eingeschlossen und sind nicht mehr im Stande, auf die physikalischen Eigenschaften der Lösung ihren individuellen Einfluss auszuüben. — Diese eingeschlossenen Ammoniaktheilchen würden demnach als wirkliches Lösungsmittel fungiren. Und ebenso wie viele Salze beim Auskrystallisiren einen Theil des lösenden (dissociirenden) Wassers beibehalten, so könnten die Silber- und Kupfersalze, wenn sie sich aus einer Lösung ausscheiden, Krystallisationsammoniak mitnehmen.

Diese theoretischen Ansichten haben mit den Werner'schen Betrachtungen über ammoniakalische Kobalt-, Chrom- und Platinsalze ³⁾ wohl einiges gemeinsam, sind aber unabhängig von denselben aufgestellt und auch im Grunde genommen sehr verschieden.

¹⁾ Ebenso in meiner Monographie »les théories physico-chimiques« (Bruxelles, 1894, Librairie Lamertin).

²⁾ Das Ammoniak ist ja, ebenso wie das Wasser, ein sehr schlechter Elektrolyt.

³⁾ Diese Berichte 26, R. 351, 864.