

noch vorhandene unzersetzte weisse Cinnamylidenmalonsäure zu entfernen, werden die Krusten in siedendem. absolutem Alkohol gelöst und so lange siedendes Wasser zugesetzt, bis eine dauernde Trübung entsteht. Nach kurzem Aufkochen scheidet sich dann die reine Säure in mikroskopischen Nadeln aus. Schmp. 204°. Ausbeute ungefähr 60 pCt. der Theorie.

0.1808 g Sbst.: 0.4985 g CO₂, 0.0943 g H₂O und 0.0008 g Asche.

C₂₂H₂₀O₃. Ber. C 75.82, H 5.80.

Gef. » 75.53, » 5.87.

0.2811 g Sbst. in 5.958 g Aceton 0.239° Sdp.-Erlöhung.

Ber. 348. Gef. Mol.-Gewicht 330.

Die so erhaltene Säure löst sich in Sodalösung, ist in Aceton und Alkohol löslich, in Methylal schwer löslich und in Benzol und Wasser kaum löslich. Beim Schmelzen wird sie rasch braun und verharzt ¹⁾.

Silbersalz: 0.1765 g Sbst. 0.0675 g Ag.

C₂₂H₁₈O₄Ag₂. Ber. Ag 38.41. Gef. Ag 38.25.

Chemisches Universitätslaboratorium Christiania.

395. Berthold Wuth: Ueber das Verhalten von Halogensilber zu organischen Aminbasen.

[Erste Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.)

(Eingegangen am 21. Juni 1902.)

Auf Anregung von Hrn. Geheimrath Ladenburg sollte ich im Anschluss an seine Arbeiten über Jodsilber²⁾ die Löslichkeiten des Chlor- und Bromsilbers in Ammoniak untersuchen. Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, veröffentlichten Bodländer und Fittig³⁾ eine Arbeit über Silberammoniakcomplexe, in der die Lös-

¹⁾ Ganz neuerdings habe ich gefunden, dass Zimmtsäure bei längerer Belichtung eine in Aether sehr schwerlösliche Säure entstehen lässt, welche aus wässrigem Alkohol in Nadeln krystallisirt, die bei 274° schmelzen und also wahrscheinlich auch α -Truxillsäure sind. Näheres hierüber werde ich bald mittheilen.

²⁾ Diese Berichte 35, 1256—1257.

³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 39, 597—612.

lichkeiten des Chlor- und Bromsilbers in Ammoniak genau angegeben waren. Ich gab in Folge dessen meinen anfänglichen Arbeitsplan auf und wandte mich dazu, Löslichkeitsbestimmungen der Silberhaloide in organischen Aminbasen auszuführen, wobei zuerst Methyl- und Aethyl-Amin zur Anwendung kamen.

Die Löslichkeiten wurden in wässrigen Aminlösungen von fünf verschiedenen Concentrationen ausgeführt. Aliquote Theile der durch mehrstündiges Schütteln in Thermostaten bei einer Temperatur von 25° hergestellten Lösungen wurden in dunkelbraun gefärbten, tarirten Schalen zur Trockne verdampft, bei 120° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Alle Bestimmungen wurden in einem mit rothem Lichte schwach erhellten Zimmer ausgeführt. Es wurde reines Chlor-silber von Merck und Bromsilber, nach der von Ladenburg¹⁾ für Jodsilber angeführten Methode dargestellt, angewandt. Die mit diesem Bromsilber angestellten Löslichkeitsversuche in Ammoniak stimmten vollständig mit den von Bodländer (l. c.) angegebenen Zahlen überein.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen in Methyl- [und Aethyl-Amin finden sich in den folgenden Tabellen:

Löslichkeit von AgCl und AgBr in Methylamin.

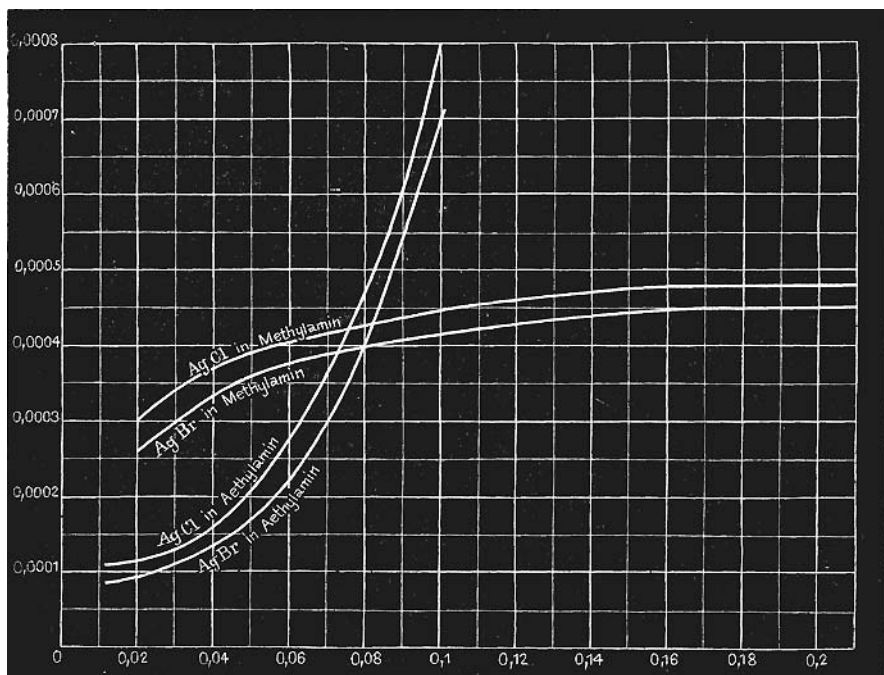
No.	Titre der angewandten Aminlösungen	g Moleküle im Liter	
		AgCl	Ag Br
1	0.0200	0.00030	0.00026
2	0.0400	0.00037	0.00034
3	0.0740	0.000424	0.000395
4	0.0947	0.000447	0.00041
5	0.1950	0.000481	0.00045

Löslichkeit von AgCl und AgBr in Aethylamin.

No.	Titre der angewandten Aminlösungen	g Moleküle im Liter	
		AgCl	Ag Br
1	0.01272	0.000114	0.0000867
2	0.03942	0.000156	0.000137
3	0.05512	0.000235	0.000193
4	0.06572	0.000312	0.000258
5	0.10300	0.000824	0.000711

¹⁾ Diese Berichte 35, 1256—1257 [1902

Trägt man die Resultate der Bestimmungen graphisch auf, so erhält man Curvenlinien, wie die folgende Tafel zeigt:



Bemerkenswerth ist es, dass die Curvenlinien von Methylaminlösungen gegen die Abscissenachse concav, die der Aethylaminlösungen aber convex laufen. Es lässt sich daraus nach dem Massenwirkungsgesetz schliessen, dass die Aethylamincomplexe mehr Moleküle Amin besitzen, als die des Methylamins.

Für den Zerfall des undissociirten Doppelsalzes gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung¹⁾:

$$1. [\text{AgCl}]^n \cdot [\text{CH}_3\text{NH}_2]^m = k \cdot [n \text{AgCl} \cdot m \text{CH}_3\text{NH}_2]^2.$$

Für die Dissociation des Doppelsalzes in seine Ionen besteht die Gleichung:

$$2. [\text{Cl}']^n \cdot [n \text{Ag} \cdot m \text{CH}_3\text{NH}_2'] = k' [n \text{AgCl} \cdot m \text{CH}_3\text{NH}_2].$$

Nehmen wir an, dass das Doppelsalz praktisch vollständig dissociirt ist, so können wir seine Concentration, d. h. die Löslichkeit l,

¹⁾ Vergl. G. Bodländer und R. Fittig, Zeitschr. für phys. Chem. 39, 597—612, welche die entsprechenden Formeln für Ammoniumdoppelsalze ableiten.

²⁾ Dieselbe Gleichung gilt auch für Bromsilber und andere Basen.

gleich der Concentration der Ionen $[n \text{Ag} \cdot \text{m} \cdot \text{CH}_3 \text{NH}_2]$ setzen. Diese ist auch gleich der Concentration der Ionen $[\text{Cl}']$. Mithin geht 1. über in:

$$[\text{AgCl}]^n [\text{CH}_3 \text{NH}_2]^m = \frac{k}{k'} \cdot 1^{n+1} = K \cdot 1^{n+1}.$$

So lange Chlorsilber als Bodenkörper vorhanden ist, ist seine Concentration constant. Mithin ist $\frac{a^m}{1^{n+1}} = c$, wenn a die Concentration des undissociirten Methylamins bedeutet, welche sich aus dem Titre mit Hilfe der von Bredig¹⁾ gemessenen Dissociationsconstante berechnen lässt.

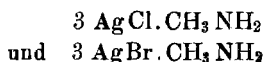
Vernachlässigt man die Dissociation des Amins und setzt a gleich dem Titre, so ergibt sich für Chlor- und Brom-Silber in Methylamin eine hinreichende Constanz des obigen Ausdruckes unter Annahme,

dass $\frac{m}{n+1} = \frac{1}{4}$ ist.

AgCl in Methylamin	AgBr in Methylamin
$\frac{20}{0.30^4} = 2.4 \cdot 10^3$	$\frac{20}{0.26^4} = 4.4 \cdot 10^3$
$\frac{40}{0.37^4} = 2.7 \cdot 10^3$	$\frac{40}{0.34^4} = 3.0 \cdot 10^3$
$\frac{74}{0.424^4} = 2.3 \cdot 10^3$	$\frac{74}{0.395^4} = 3.0 \cdot 10^3$
$\frac{94.7}{0.447^4} = 2.4 \cdot 10^3$	$\frac{94.7}{0.41^4} = 3.4 \cdot 10^3$
$\frac{195}{0.481^4} = 3.6 \cdot 10^3$	$\frac{195}{0.45^4} = 4.6 \cdot 10^3$

Die Constanz ist in Lösungen mittlerer Concentration befriedigend, wenigstens in Anbetracht des sehr grossen Einflusses relativ kleiner Versuchsfehler.

Die einfachste Annahme ist, dass $m = 1$ und $n = 3$ ist, d. h., dass den Complexen die Formeln:



zukommen.

Nicht so einfache Formeln lassen sich für die Verbindungen von Chlor- und Brom-Silber in Aethylamin angeben. Legt man zur Berechnung der Verhältnisse $\frac{m}{n+1}$ den Ausdruck

$$\frac{a^m}{1^{n+1}} = c$$

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 289—326.

oder logarithmiert

$$\frac{m}{n+1} \cdot \log a - \log l = c',$$

mithin

$$\frac{m}{n+1} = \frac{\log \frac{l_1}{l_2}}{\log \frac{a_1}{a_2}}$$

zu Grunde, worin a_1 und a_2 zwei beliebige Amin-Concentrationen, l_1 und l_2 die zugehörigen Chlorsilber-Löslichkeiten bedeuten, so ist $\frac{m}{n+1}$ nicht constant wie beim Methylamin, sondern wächst mit steigender Amin-Concentration beträchtlich. Die Anzahl der Halogensilbermoleküle im Doppelsalz, n , wird also mit wachsender Amin-Concentration kleiner oder die Anzahl der Aminmoleküle, m , grösser, ein Resultat, das sich bei Annahme mehrerer, complexer Halogensilberaminverbindungen als nothwendige Folge des Massenwirkungsgesetzes ergibt. Es lassen sich also für diesen Fall keine einfachen Formeln von Complexsalzen aufstellen.

Ich habe ferner eine Reihe Halogensilberdoppelsalze mit aromatischen Aminbasen analog dem von Renz¹⁾ dargestellten Chlorsilberpyridin- und Chlorsilberchinolin-Chlorhydrat untersucht, und zwar:

Bromsilberpyridinbromhydrat,
 Jodsilberpyridinjodhydrat,
 Chlorsilberpiperidinchlorhydrat,
 Bromsilberpiperidinbromhydrat,
 Jodsilberpiperidinjodhydrat.

Zur Darstellung von

Bromsilberpyridinbromhydrat und Jodsilberpyridinjodhydrat

wurde Chlorsilberpyridinchlorhydrat in eine siedende, concentrirte Bromkalium- resp. Jodkalium-Lösung gebracht, aus welcher das Bromsilbersalz als weisses, krystallinisches Pulver, das Jodsilbersalz in feinen, gelblichen Nadeln ausschied. Beide Salze wurden nach dem Absaugen mit Aether mehrfach gewaschen. Diese Körper sind ebenfalls licht- und luft-beständig und zersetzen sich in Wasser unter Ausscheidung von Halogensilber. Nach der Analyse kommen ihnen die Formeln $\text{AgBr}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr})_2$ und $\text{AgJ}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HJ})_2$ zu.

Analyse des Bromsilberpyridinbromhydrats:

Ber. Ag 21.24, Br 47.22, C 23.62, H 2.38, N 5.52.

Gef. » 21.43, » 47.11, » 23.61, » 2.17, » 5.38.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1954 [1902].

Analyse des Jodsilberpyridinjodhydrats:

Ber. Ag 16.63, J 58.66, C 18.49, H 1.86, N 4.32.

Gef. » 16.32, » 58.31, » 18.56, » 1.70, » 4.14.

Chlorsilberpiperidinchlorhydrat

entsteht auf dieselbe Weise wie das entsprechende Pyridindoppelsalz und verhält sich wie jenes gegen Licht, Luft und Wasser. Die bei dem Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene Krystallmasse wurde zur Entfernung des beigemengten Piperidinchlorhydrats mit sehr grossen Mengen Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

$\text{AgCl}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl})_3$.

Ber. Ag 20.82, Cl 27.36, C 34.73, H 7.01, N 10.06.

Gef. » 20.66, » 27.18, » 35.12, » 7.31, » 10.22.

Bromsilberpiperidinbromhydrat und Jodsilberpiperidinjodhydrat

bilden sich analog den entsprechenden Pyridinverbindungen bei Behandlung mit heissen, gesättigten Bromkalium- und Jodkalium-Lösungen. Salze derselben Zusammensetzung erhielt ich auch durch die Darstellung mit Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Säure. Die Salze krystallisiren aus Chloroform aus, und zwar das Bromsilbersalz in schönen, weissen Blättchen, das Jodsilbersalz in weissen Nadeln von der Zusammensetzung:

$\text{AgBr}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HBr})_3$

und $\text{AgJ}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HJ})_3$.

Analyse des Bromsilbersalzes:

Ber. Ag 15.50, Br 45.93, C 25.85, H 5.22, N 7.48.

Gef. » 15.37, » 45.71, » 25.78, » 5.10, » 7.31.

» » 15.39, » 45.86, » 25.94, » 5.14, » 7.17.

Analyse des Jodsilbersalzes:

Ber. Ag 12.21, J 57.41, C 20.36, H 4.11, N 5.87.

Gef. » 12.10, » 57.14, » 20.57, » 4.31, » 5.70.

» » 11.84, » 57.09, » 20.51, » 4.29, » 5.69.

Untersuchungen von Halogensilberdoppelsalzen mit anderen organischen Aminbasen sind bereits in Angriff genommen und werden demnächst veröffentlicht werden.