

Diese Substanzen werden jedenfalls auch mit siedender Jodwasserstoffsäure Jodmethyl geben.

Wir werden uns bemühen, durch Heranziehung einer grösseren Anzahl von geeigneten Verbindungen Aufschluss über die allgemeine Gültigkeit unserer Beobachtung zu erlangen.

332. H. Euler: Ueber Silberammoniakbasen und Silbercyanwasserstoffsäure¹⁾.

(Eingegangen am 2. Juni 1903.)

Während in zahlreichen Untersuchungen eine ausserordentlich grosse Anzahl von Metallammoniaksalzen eingehend studirt wurden, sind die freien Basen, welche diesen Salzen zu Grunde liegen, zum allergrössten Theil unbekannt.

Bei den nahen Beziehungen, welche sich durch Ostwald's und Bredig's Arbeiten zwischen Constitution und Affinitätsgrösse von Säuren und Basen ergeben haben — Beziehungen, welche bekanntlich bei den Salzen nicht oder nur schwach hervortreten —, ist zu erwarten, dass die Untersuchung der freien, complexen Basen zur Aufklärung der noch immer zweifelhaften Constitution beitragen wird.

Diese Untersuchung habe ich mit dem Studium der aus Silberoxyd und Ammoniak bezw. Methylamin entstehenden Basen begonnen.

I.

Beim Verdunsten einer mit Silberoxyd gesättigten, wässrigen Ammoniaklösung bildet sich an der Oberfläche eine Schicht schwarzglänzender Krystalldrusen, Berthollet's Knallsilber. Da die Isolirung und Untersuchung dieser Krystalle wegen ihrer grossen Explosivität nicht durchführbar war, wurde die gelöste Base durch physikalisch-chemische Methoden studirt.

Hinsichtlich der entsprechenden Salze liegen eingehende und interessante Arbeiten von Bodländer²⁾ vor, welcher zuerst die complexen Ammoniaksalze mit den theoretischen und praktischen Hilfsmitteln der physikalischen Chemie untersucht hat.

Ueber die Methoden der Messungen sei Folgendes mitgetheilt:

¹⁾ Vergl. Svenska Vetenskapsakad. Arkiv f. Kemi etc., 1, 77 [1903]. Mitgetheilt am 11. März 1903.

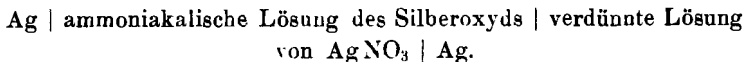
²⁾ Bodländer, Festschrift f. R. Dedekind, Braunschweig 1901. Bodländer und R. Fittig, Zeitschr. f. phys. Chem. 39, 597 [1901].

Die Bereitung gesättigter Lösungen der Metallbasen geschah durch Schütteln eines grossen, bekannten Ueberschusses des frisch gefällten, reinen und feuchten Oxydes mit Ammoniaklösungen von bekannter Concentration¹⁾. Der Wassergehalt des Oxydes (wechselnd zwischen 20 pCt. und 30 pCt.) wurde jedesmal besonders bestimmt, und für die durch denselben verursachte Verdünnung der Ammoniaklösung wurde eine Correctur angebracht. Die Lösungen wurden, meist in zugeschmolzenen Röhren, mindestens 20 Stunden im Thermostaten mit der Ammoniak- bzw. Amin Lösung geschüttelt.

Die Analyse der Lösungen geschah gewichtsanalytisch durch Ausfällung von Chlorsilber in der gebräuchlichen Weise.

Die Messungen der Leitfähigkeit wurden nach der Methode und den Vorschriften von Kohlrausch bei 18° ausgeführt. Wegen der Leitfähigkeit des Ammoniaks ist keine Correctur angebracht.

Um die Concentration der freien Silberionen in den Lösungen kennen zu lernen, wurden Ketten nach folgendem Schema zusammengesetzt:



Die elektromotorische Kraft dieser Ketten wurde nach dem Poggendorf'schen Compensationsverfahren bestimmt, wobei zwei Weston-Elemente von sehr grossen Dimensionen als Vergleichselemente dienten. Die Gefrierpunkte wurden im Beckmann'schen Apparat bestimmt. Da die Löslichkeit des Silberoxyds mit sinkender Temperatur zunimmt, so konnten die bei höherer Temperatur gesättigten Lösungen unverdünnt untersucht werden, ohne dass das Oxyd bzw. Hydrat ausfiel.

Folgende Tabellen geben die Resultate²⁾:

Tabelle 1.

Temperatur	Concentration des Ammoniaks. Normal	Concentration des Silbers. Normal	Spec. Leitfähigkeit κ der Lösung bei 18°	Aequ. Leitfähigkeit λ der Lösung bei 18°	Gefrierpunktserniedrigung
16°	2	0.655			
	1	0.329	0.0594	180	1.84
	0.5	0.166	0.0303	184	0.94
	0.25	0.083			0.48

¹⁾ Nach einem Referat im Chem. Centralblatt 1903, I, 620 sind inzwischen solche Bestimmungen auch von Withney und Melcher ausgeführt worden. Das Original der Arbeit ist mir leider nicht zugänglich.

²⁾ Versehentlich sind im Arkiv f. Kemi etc. (l. c.) für die betr. Concentrationen etwas andere Werthe angegeben worden.

Aus den angegebenen Leitfähigkeiten der Lösungen geht hervor, dass das Silberoxyd mit Ammoniak zu einer sehr starken Basis zusammentritt, deren Dissociationsgrad denjenigen der Alkalien noch übertrifft. Die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, \mathcal{A}_∞ , konnte nicht in gewöhnlicher Weise aus der spec. Leitfähigkeit κ einer 0.0001-normalen Lösung ermittelt werden, da bei diesen Verdünnungen die Leitfähigkeit des Ammoniaks das Resultat sehr stark und zwar in schwer zu berechnender Weise beeinflusst. Die Wanderungsgeschwindigkeit des in der Lösung nachgewiesenen Ions $\overset{+}{\text{Ag}}(\text{NH}_3)_2$ wurde deshalb dadurch ermittelt, dass die spec. Leitfähigkeit einer 0.1-normalen Silbernitratlösung mit derjenigen einer Lösung verglichen wurde, welche in Bezug auf AgNO_3 ebenfalls 0.1-normal, in Bezug auf NH_3 dagegen 0.2-normal, somit in Bezug auf das Ion AgNO_3 0.1-normal war. Es zeigte sich, dass die Leitfähigkeit letzterer Lösung innerhalb der Versuchsfehler mit derjenigen der reinen Silbernitratlösung zusammenfiel¹⁾, und es ergibt sich hieraus das Resultat, dass dem Ion $\overset{+}{\text{Ag}}(\text{NH}_3)_2$ die gleiche Beweglichkeit zukommt, wie dem Ion $\overset{+}{\text{Ag}}$, nämlich 55, ausgedrückt in dem von Kohlrausch eingeführten Maass.

Die gemessenen Leitfähigkeiten fallen durch die nicht unerhebliche, innere Reibung der ammoniakalischen Lösungen kleiner aus, als man erwarten könnte; darauf kann hier nicht näher eingegangen werden.

Durch die Gefrierpunktsbestimmungen wurde gefunden, dass die Auflösung von Silberoxyd den Gefrierpunkt von Ammoniaklösungen kaum erniedrigt²⁾. Die Zahl der gelösten Moleküle wird also durch die Auflösung nicht verändert, was der Fall ist, wenn an Stelle von 2 Mol. NH_3 nun 1 Ion $\overset{+}{\text{Ag}}(\text{NH}_3)_2$ und 1 Ion OH getreten ist.

In Uebereinstimmung mit den aus der Berechnung der elektromotorischen Kräfte sich ergebenden Resultaten und mit den Resultaten von G. Bodländer (l. c.) ergibt sich also die Zusammensetzung des Kations der Base als $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$.

Die nächste Tabelle bezieht sich auf die Messungen der elektromotorischen Kraft von Concentrationselementen, zusammengesetzt nach dem Schema:

Silberelektrode | Lösung I | Lösung II (0.1-norm. AgNO_3) | Silberelektrode.

¹⁾ Vergl. auch Hantzsch, Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 332 [1900].

²⁾ Das Resultat steht in vollkommener Uebereinstimmung mit demjenigen von Konowalow.

Die Tabelle 2 enthält also, ausser der Versuchstemperatur, in Spalte 1a die NH_3 -Concentration (in g-Mol. pro Liter) der Ammoniaklösungen, in welchen das Silberoxyd aufgelöst wurde;

- » 1b die darin gewichtsanalytisch gefundene Concentration des Silbers. Dieselbe fällt zusammen mit der Concentration der Moleküle $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, bezw. — die Base ist nahezu vollständig dissociirt — mit der Concentration der Ionen $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$;
- » 2 die Concentration der die 2. Elektrode umgebenden Silbernitratlösung;
- » 3 die gefundene Anzahl Volt, P;
- » 4 die daraus nach der Nernst'schen Formel

$$E = 0.058 \log \frac{C_1}{C_2}$$

für C_2 berechnete Concentration der freien Ag^+ -Ionen.

Für C_1 ist dabei, da die angewandte 0.1-norm. AgNO_3 -Lösung zu 82 pCt. dissociirt ist, der Werth 0.082 einzusetzen.

Tabelle 2.

Temperatur	Lösung I		Lösung II	P Volt	Concentration + der Ag^+ -Ionen	
	Concentration des NH_3	Concentration des Ag	Concentration des AgNO_3			
160	1	0.5	0.166	0.348	$8.2 \cdot 10^{-8}$	
	2	0.5	0.033	0.413	$6.2 \cdot 10^{-9}$	
	3	0.5	0.017	0.1	0.428	$3.4 \cdot 10^{-9}$
	4	0.25	0.083	0.1	0.333	$1.5 \cdot 10^{-7}$

Aus den obigen Zahlen lässt sich nach dem Massenwirkungsgesetz die Constante

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

des Complexes berechnen¹⁾, welche ein directer Ausdruck für die Festigkeit ist, mit welcher das Silber im Complex gebunden ist. Daten und Resultate dieser Berechnung sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Concentrationen			$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^]}$
	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	freies NH_3	Ag^+	
1	0.166	0.334	$8.2 \cdot 10^{-8}$	$5.5 \cdot 10^{-8}$
2	0.033	0.467	$6.2 \cdot 10^{-9}$	$4.1 \cdot 10^{-8}$
3	0.017	0.483	$3.4 \cdot 10^{-9}$	$4.8 \cdot 10^{-8}$
4	0.083	0.167	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$5.0 \cdot 10^{-8}$

1) [] bedeutet die betreffende Concentration.

Gefrierpunktbestimmungen ergaben, wie beim Ammoniak, das Resultat, dass die Auflösung von Silberoxyd den Gefrierpunkt von Methylaminlösungen nur unerheblich ändert. Es folgt aus den oben erläuterten Gründen für diese Basis die Formel $\text{Ag}^+(\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2)_2 \text{OH}$.

Tabelle 5.

Lösung I		Lösung II	P Volt	Concentration der Ag^+ -Ionen	K = $\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2]}$
Concentration des $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$	Concentration des Ag	Concentration des AgNO_3			
1	0.228	0.1	0.344	$9.6 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$
0.5	0.118	0.1	0.327	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 5 enthält dieselben Angaben für Methylamin, wie die Tabellen 2 und 3 für Ammoniak.

Aus diesen Messungen ergibt sich also:

$$k = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2]} = 2.45 \cdot 10^{-7}.$$

Berechnet man, wie für das Ammoniak, dieselbe Gleichgewichtskonstante aus den Löslichkeiten des reinen Silberoxyds und der Methylaminbase, so erhält man für die 1-n.- bzw. 0.5-n.-Methylaminlösung $k = 2.05$ bzw. $k = 2.35$, im Mittel also

$$k = 2.2 \cdot 10^{-7}.$$

Es zeigt sich also, dass die Methylaminbase ca. 5 Mal unbeständiger ist als die Ammoniakbase bei der gleichen Temperatur.

Wie Silber also im Stande ist, mit den schwachen Elektrolyten Ammoniak und Methylamin zu Kationen sehr starker Basen zusammenzutreten, so vermag Silber auch mit der äusserst schwachen Blausäure die sehr starke Silbercyanwasserstoffsäure, wohl die einfachste »complexe Säure«, zu bilden, welche in die Ionen $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ und H^+ gespalten ist.

Es lässt sich diese bisher unbekannte Säure leicht in fester Form darstellen, und zwar einfach durch Auflösen von Silbercyanid in Blausäure, und Eindunsten der Lösung auf dem Wasserbade.

Die Zusammensetzung der Substanz, welche nadelförmige, parallel mit der Längsrichtung auslöschende Krystalle bildet, ergab sich aus folgendem Analysenresultat:

0.0058 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.0039 g Ag.

Ber. Ag 67.0. Gef. Ag 67.2.

Nach einer bei Zimmertemperatur ausgeführten Bestimmung lösen sich 0.0037 g Mol. AgCN in einer 0.494-normalen Blausäurelösung. Die spezifische Leitfähigkeit k_{18} dieser Lösung betrug

$$k_{18} = 0.00162.$$

Ueber andere complexe Basen und Säuren wird bald Näheres berichtet werden.

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut.

333. A. Eibner: Zur Kenntniss der Phtalone.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 2. Juni 1903.)

Anlässlich einer im 8. Hefte dieses Jahrganges der Berichte, S. 1653, erschienenen Abhandlung von H. von Huber: »Ueber Pyrophtalon und seine Derivate«, sehe ich mich zum Zwecke der Festlegung meiner Prioritätsansprüche bezüglich der Erkennung der Constitutionen des Chinophtalons und des von mir gefundenen Isochinophtalons¹⁾ zu der Erklärung veranlasst, dass dieselben auf Grund der Reactionen beider Verbindungen, sowie ihrer Beziehungen zu einander seit Ende Juli 1901 bewiesen sind, dass ich jedoch aus äusseren Gründen bis jetzt auf die Veröffentlichung meiner Resultate verzichtete und deshalb auch eine am 1. Mai dieses Jahres an die Redaction dieser Berichte eingesandte Abhandlung, die das Wesentliche über die Constitutionen beider Verbindungen schon enthielt, wieder zurückzog. Es ist mir erst in einiger Zeit möglich, das seit mehr als einem Jahre bereit liegende Material bekannt zu geben.

Sachlich füge ich noch an, dass es mir heute verfehlt erscheint, die Asymmetrie eines Phtalons aus seiner Entstehung mittels Phtalylchlorids ableiten zu wollen, das nach W. Wislicenus Lactontautomerie zu zeigen im Stande ist²⁾. Auch hat im weiteren Verlaufe seiner Arbeit Hr. von Huber strenge directe Beweise für die Constitution des Pyrophtalons bezw. Isopyrophtalons nicht erbracht. Endlich erscheint es auffällig, dass bei der Besprechung der Bromderivate der Pyrophtalone keines Perbromides Erwähnung gethan wird. Ich werde seiner Zeit auf diese Arbeit zurückkommen.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2311 [1901]; 35, 2297 [1902].

²⁾ Vergl. hierzu auch: List und Stein, Desmotropie der o-Sulfobenzoësäure, diese Berichte 31, 1651 [1898].