

487. Edward Divers: Silberhyponitrit. Eine Berichtigung.

Hr. Wieland hat mir auf S. 2566 dieser Berichte, gestützt auf eine Notiz im Chemischen Centralblatt, die falsche Behauptung zugeschrieben, dass Silberhyponitrit explosiv sei, ohne sich die Mühe zu nehmen, die doch die Pflicht eines jeden Autors sein sollte, der einem Forscher den Vorwurf der Ungenauigkeit macht, meinen Originalaufsatz nachzulesen. Als den Entdecker der Hyponitrite und den Autor der bis dato ausgedehntesten Untersuchungen über diese Salze muss es mich schmerzlich berühren, solch' grober Unkenntniss geziehen zu werden in Bezug auf das erst- und best-bekannte Salz dieser Klasse. Die irrhümliche Behauptung, die Hr. Wieland dem Chem. Centralblatt entnommen hat, findet sich an keiner Stelle in meinen Arbeiten. Was ich hierüber gesagt habe, ist in dem folgenden Citate aus den Proceedings of the Chemical Society (14, 224 [1898]) enthalten:

»When heated, it is decomposed without explosion.«

London.

488. H. Euler: Ueber complexe Silberionen.

(Eingegangen am 27. Juli 1903.)

Vor kurzer Zeit hat Hr. Berthold Wuth in diesen Berichten¹⁾ eine Untersuchung über die Löslichkeit von AgCl und AgBr in wässrigen Methyl- und Aethyl-Aminlösungen veröffentlicht. Die dort angegebenen Löslichkeitscurven schienen wegen ihres sehr eigenthümlichen Verlaufes besonderes Interesse zu verdienen. Wie aus der l. c. gegebenen graphischen Darstellung ersichtlich ist, verlaufen nämlich für AgCl und AgBr die Löslichkeitscurven

für Methylaminlösungen gegen die Axe der Methylaminconcentration concav, und zwar so, dass von einer Methylaminconcentration von 0.2-normal an die Löslichkeit durch weitere Methylaminzusätze nicht verändert würde;

für Aethylaminlösungen gegen die Axe der Aethylaminconcentration convex (später fast geradlinig), sodass die Löslichkeit des Silberhaloïds mit der Concentration des Aethylamins ausserordentlich schnell wächst; (einer Zunahme der Aethylaminconcentration von 10 pCt. entspricht eine Löslichkeitszunahme von 30 pCt.).

Bei der Untersuchung der freien Basen, die man durch Auflösen von Silberoxyd in Ammoniak- und Amin-Lösungen erhält, habe ich

¹⁾ Diese Berichte 35, 2415 [1902].

einen entsprechenden Verlauf nicht gefunden, wie aus folgender Tabelle hervorgeht¹⁾.

Das mit reinstem Kali gefällte Silberoxyd wurde in feuchtem Zustande (Wassergehalt 32.6 pCt.) in die Aminlösung eingetragen; für die hierdurch verursachte Verdünnung wurde eine Correction angebracht. Das Methyl- und Aethyl-Amin war frei von anderen Basen, wie die Analysen der Chloroplatinate zeigten.

Tabelle 1.

Löslichkeiten von Ag_2O bei 18° in Lösungen von			
Methylamin		Aethylamin	
Conc. d. Base normal	Conc. d. Silbers normal	Conc. d. Base normal	Conc. d. Silbers normal
0.100	0.0221	0.100	0.0322
0.500	0.118	0.500 interp.	0.160
1.000	0.228	1.000	0.314
		0.561	0.180
		0.927	0.291

Es besteht obigen Zahlen zufolge bei beiden Basen angenäherte Proportionalität zwischen der Concentration derselben und derjenigen des gelösten Silberoxydes.

Dieses Ergebniss veranlasste mich zur Neubestimmung einiger Löslichkeiten von Silberchlorid in Aminbasen.

Auch die Bereitung dieser gesättigten Lösungen geschah durch 10–20-stündiges Schütteln eines bekannten Ueberschusses des frisch gefällten, reinen und theils feuchten (Wassergehalt 24 pCt.), theils bei 120° bzw. 200° getrockneten Chlorides. Dasselbe war aus verdünnter Silbernitratlösung mit geringem Ueberschuss von Salzsäure in der Hitze gefällt und vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen. Wie Stas²⁾ angiebt, existirt Chlorsilber in vier, durch ihre Löslichkeit unterschiedenen Modificationen. Auch ändert ein Körper zuweilen seine Löslichkeit mit dem Wassergehalt. Es ist deshalb in der nächsten Tabelle auch angegeben, wie die gesättigten Lösungen hergestellt wurden.

¹⁾ Ich habe absichtlich keine verdünnteren als 0.1-normale Aminlösungen untersucht, da in so grossen Verdünnungen der entstehenden starken Basen die Kohlensäure leicht wesentliche Fehler verursachen kann. Der erste Theil der Wuth'schen Curven bleibt also ausser Discussion.

²⁾ Compt. rend. 73, 998. Vergl. dagegen F. Kohlrausch, Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 215 [1903].

Tabelle 2.
Löslichkeiten von AgCl in Aminlösungen.

Temp.	bereitet aus	Conc. d. Base normal	Conc. d. Silbers normal
18°	100 cem 0.94 n. M. + 5 g AgCl (76 pCt.)	Methylamin 0.93	0.0315
25°	100 » 0.94 n. M. + 5 g AgCl (76 pCt.)	0.93	0.0338
25°	50 » 0.94 n. M. + 2 g AgCl (76 pCt.)	0.93	0.0335
18°	50 » 0.094 n. Ä. + 2 g AgCl (wasserfr.)	Aethylamin 0.094	0.00458
25°	50 » 0.094 n. Ä. + 2 g AgCl (76 pCt.)	0.093	0.00474
25°	50 » 0.0443 n. Ä. + 1 g AgCl (wasserfr.)	0.094	0.00478
18°	100 » 0.238 n. Ä. + 4 g AgCl (76 pCt.)	0.236	0.0132
25°	50 » 0.234 n. Ä. + 2 g AgCl (wasserfr.)	0.234	0.0136
18°	50 » 0.472 n. Ä. + 4 g AgCl (76 pCt.)	0.462	0.0251

Meine Ergebnisse weichen stark von denjenigen Hrn. Wuth's ab, sowohl in Bezug auf die absolute Grösse der Löslichkeiten, als auf den Verlauf der Curven, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Tabelle 3.

Conc. d. Base normal	Conc. d. Silbers 25°	
	Wuth	Euler
0.10 n. Methylamin . . .	0.00045	(0.003) extrapol.
1.00 n. » . . .	—	0.0363
1.100 n. Aethylamin . . .	0.0008	0.0051
0.250 n. » . . .		0.0143
0.500 n. » . . .		0.0286

Nach meinen Resultaten besteht auch zwischen der Löslichkeit des Chlorsilbers und den Concentrationen der Aminlösung angenäherte Proportionalität.

Die Ursache der Abweichung der Wuth'schen Resultate von den meinigen möchte man zunächst in der ungleichen Beschaffenheit der Chlorsilberpräparate suchen. Dagegen spricht allerdings die Parallelität der von Wuth mit einem nach Ladenburg hergestellten Bromsilberpräparat erhaltenen Curve mit derjenigen seines Chlorsilbers.

Jedenfalls wäre bei dem auffallenden Verlauf der Curven eine Nachprüfung wünschenswerth.

II. Zusammensetzung und Dissociationsconstante des Silber-Methylamin-Ions.

Auf der Gültigkeit der Löslichkeitscurven von Wuth beruht natürlich seine Formel für das Silbermethylaminsalz: $3 \text{ AgCl}, \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, deren Discussion also einstweilen unterbleiben soll.

Für das Kation der freien Silbermethylaminbase habe ich früher¹⁾ durch Gefrierpunktsbestimmungen die Zusammensetzung $\text{Ag}(\overset{+}{\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2})_2$ festgestellt.

In sehr verdünnten oder sehr concentrirten Lösungen kann natürlich, wie Hr. Wuth richtig bemerkt, eine andere Molekulart vorherrschen. Ich habe meine früheren Messungen jetzt auf ein weiteres Concentrationsgebiet ausgedehnt (1-normal — 0.02-normal) und finde innerhalb desselben, wie aus folgenden Ziffern hervorgeht, eine befriedigende Constanz des Coëfficienten

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

Die Concentration der Silberionen $[\text{Ag}^+]$ wurde wieder durch Messung der elektromotorischen Kräfte von Concentrationselementen bestimmt, zusammengesetzt nach dem Schema:

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

Um die Potentialdifferenz zwischen Lösung I und II möglichst klein zu machen, wurde zur Prüfung der Constanten k nicht die freie Methylaminbase, sondern deren Nitrat untersucht.

Dienächste Tabelle, gültig für eine Versuchstemperatur von 18—20°, enthält in Spalte a die Concentration des freien Amins;

- » b die Concentration²⁾ des undissociirten Theiles desselben;
- » c die Concentration⁴⁾ des complexen Ions $\text{Ag}(\overset{+}{\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3})_2$;
- » d die gefundene Anzahl Volt, P ;
- » e die nach der Nernst'schen Formel

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

für C_2 berechnete Concentration der freien Ag^+ -Ionen;
(Für C_1 ist der Werth 0.082 eingesetzt worden.)

- » f die nach dem Massenwirkungsgesetz berechnete Dissociationsconstante k des Complexions.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1859 [1902].

²⁾ [] bedeutet wieder die betreffende Concentration.

³⁾ Wie unten gezeigt wird, sind es die undissociirten Moleküle der Base, welche das Gleichgewicht bestimmen.

⁴⁾ Es ist angenommen worden, dass das Salz in gleichem Grade dissociirt ist, wie etwa AgNO_3 .

Tabelle 4.

a	b	c	d	e	f
freies [CH ₃ .NH ₂]	undiss. [CH ₃ .NH ₂]	[Ag(NH ₂ .CH ₃) ₂] ⁺	P Volt	[Ag] ⁺	$k = \frac{e \times b^2}{c}$
0.100	0.092	0.085	0.279	1.27 . 10 ⁻⁶	1.27 . 10 ⁻⁷
0.200	0.190	0.045	0.323	2.22 . 10 ⁻⁷	1.78 . 10 ⁻⁷
0.100	0.092	0.0185	0.311	3.5 ^s . 10 ⁻⁷	1.64 . 10 ⁻⁷
0.264	0.264	0.110	0.327	1.88 . 10 ⁻⁷	1.19 . 10 ⁻⁷
0.544	0.564	0.205	0.344	9.64 . 10 ⁻⁸	1.39 . 10 ⁻⁷

Die beiden letzten Zeilen beziehen sich auf meine älteren Messungen an der freien Base; die Constanten sind mit einem exacteren Werth für die wirksame Menge des freien Methylamins und mit Berücksichtigung der unvollkommenen Dissociation der complexen Base umgerechnet.

Dieselbe Gleichgewichtskonstante k ergibt sich mit analog berechneten Werthen für [NH₂.CH₃] undissociirt und [Ag(NH₂.CH₃)₂]⁺ aus der von Noyes und Kohr¹⁾ gemessenen Löslichkeit des Silberoxyds in Wasser und aus den Angaben der Tabelle 1. (Vergl. l. c. S. 1859.)

Tabelle 5.

Concentration			k
Methylamin	freies Amin	[Ag(NH ₂ .CH ₃) ₂]	
0.100	0.0558	0.0212	1.56 . 10 ⁻⁷
0.500	0.264	0.110	1.30 . 10 ⁻⁷
1.00	0.544	0.205	1.58 . 10 ⁻⁷

Aus der Löslichkeit des Chlorsilbers in einer 1-n.-Methylaminlösung ergibt sich, wenn nach Kohlrausch für die Löslichkeit des AgCl bei 25° der Werth 1.46 . 10⁻⁵ eingesetzt wird,
 $k = 1.54 . 10^{-7}$.

Der Silberäthylamincomplex entspricht seiner Dissociation nach fast vollkommen dem Silberammoniakcomplex, nicht demjenigen des Methylamins, wie man etwa wegen der annähernd gleichen Stärke von Methyl- und Aethyl-Amin erwarten könnte.

III. Messungen an der Base Ag(NH₃)₂OH.

Im Anschluss an obige Versuche seien auch einige ergänzende Messungen und Neuberechnungen an der Base Ag(NH₃)₂OH mitgetheilt.

1) Zeitschr. für physik. Chem. 42, 336 [1903].

Die folgende Tabelle enthält in den Spalten a bis f dieselben Grössen wie Tabelle 4.

Die ersten 4 Zeilen beziehen sich auf Lösungen der freien Base, die 2 folgenden auf das Nitrat derselben.

Tabelle 6.

a	b	c	d	e	f
Freies [NH ₃]	undiss. [NH ₃]	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	P Volt	[Ag] ⁺	$K = \frac{e \times b^2}{c}$
0.434	0.434	0.032	0.413	$6.2 \cdot 10^{-9}$	$3.6 \cdot 10^{-8}$ ¹⁾
0.466	0.466	0.0167	0.428	$3.4 \cdot 10^{-9}$	$4.4 \cdot 10^{-8}$ ¹⁾
1.57	1.57	0.198	0.421	$4.5 \cdot 10^{-9}$	$5.6 \cdot 10^{-8}$
0.60	0.60	0.186	0.383	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$3.9 \cdot 10^{-8}$
0.1	0.098 ₅	0.085	0.308	$3.9 \cdot 10^{-7}$	$4.5 \cdot 10^{-8}$
0.2	0.198	0.085	0.335	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$6.4 \cdot 10^{-8}$

Aus der erwähnten Löslichkeit des Silberoxyds in Wasser und der für 25° bestimmten Löslichkeit in 0.1-norm. Ammoniak (0.0304 g-Mol. pro Liter) ergibt sich

$$K = \frac{2.25 \cdot 10^{-8} \times (0.039)^2}{(0.029)^2} = 4.1 \cdot 10^{-8}$$

Nach einer Berechnung aus der Löslichkeit des Ammoniaksilberchlorids giebt Bodländer den Werth der Constanten zu $6.88 \cdot 10^{-8}$ an.

Ist bei der Messung von Concentrationsketten nach obigem Schema die eine Elektrode von einer mit Silberoxyd gesättigten, ammoniakalischen Lösung umgeben, so werden zu kleine K-Werthe erhalten, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 7.

[NH ₃]	Lösung I		P Volt	[Ag] ⁺	K
	freies [NH ₃]	[Ag(NH ₃) ₂]			
0.1	0.0385	0.029	0.313	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$1.67 \cdot 10^{-8}$
0.25	0.083	0.077	0.333	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$
0.5	0.168	0.150	0.348	$8.2 \cdot 10^{-8}$	$1.54 \cdot 10^{-8}$

IV. Temperaturcoefficienten.

Was zunächst den Einfluss der Temperatur auf die hier untersuchten Löslichkeiten betrifft, so ändert sich innerhalb 10—25° weder die Löslichkeit von Ag₂O, noch von AgCl in Ammoniakbasen stark mit der Temperatur.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 36, 1857 [1903].

Bildet sich in Lösung das complexe Ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ etwa beim Mischen von Silbernitrat- und Ammoniak-Lösungen, so wird eine erhebliche Wärmeentwicklung beobachtet, über welche an anderer Stelle berichtet werden soll. Dieser Effect steht nach einem allgemeinen Satz der Thermodynamik mit der bekannten Thatsache in Uebereinstimmung, dass sich Metallammoniakverbindungen mit steigender Temperatur stufenweise zersetzen.

Ueber den Grad der Zunahme der Zersetzung, also über den Temperaturcoefficienten der Dissociationsconstanten, ist weder für die oben besprochenen Complexionen, noch für andere Metallammoniakverbindungen etwas bekannt.

Der Grössenordnung nach ergibt sich der Temperaturcoefficient aus folgender vorläufiger Berechnung:

Tabelle 8.

Temp.	Löslichkeit von AgCl in 1-n- Methylamin	k	Löslichkeit von AgCl in 0.1-n- Aethylamin	k	Löslichkeit von AgCl in Wasser n. Kohlrausch
18°	0.0340	$0.9 \cdot 10^{-7}$	0.0049	$3.2 \cdot 10^{-8}$	$1.05 \cdot 10^{-5}$
25°	0.0364	$1.54 \cdot 10^{-7}$	0.0051	$5.8 \cdot 10^{-8}$	$1.46 \cdot 10^{-5}$

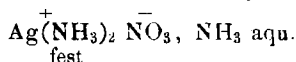
Obige Löslichkeiten sind in g-Mol. pro Liter Lösung angegeben.

Die beiden Ziffern der letzten Spalte sind der (vorläufigen) Berechnung von Kohlrausch und Rose¹⁾ entnommen.

Es ergibt sich das Resultat, dass sich die Constante k des Silbermethylamincomplexes bei einer Temperatursteigerung von etwa 10^0 verdoppelt.

Für Silberäthylamin verdoppelt sich die Constante etwa innerhalb 8^0 .

Untersuchungen über das condensirte System



sind in Angriff genommen.

V. Das complexe Silberanion, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

Ausserordentlich viel geringer als die Dissociation des Ions $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ist diejenige des Ions $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, wie auch schon aus dem chemischen Verhalten der entsprechenden Lösungen hervorgeht¹⁾.

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chem. 2. Aufl., S. 879. — Vergl. auch Kistiakowsky, Zeitschr. für phys. Chem. 6, 97 [1890] und K. Zengelis, Zeitschr. für phys. Chem. 12, 305.

Die Constante lässt sich, wie diejenige des Silberammoniak-complexes, durch Messungen der Ionen-Concentration des Silbers aus den elektromotorischen Kräften von Concentrationsketten berechnen.

Die folgende Tabelle ist analog der Tabelle 4 angeordnet.

Tabelle 9.

Freies [KCN]	[CN ⁻]	[Ag(CN) ₂ ⁻]	P Volt	[Ag ⁺]	K
0.1	0.085	0.085	1.078	2.0 · 10 ⁻²⁰	1.7 · 10 ⁻²¹
0.2	0.166	0.166	1.093	1.2 · 10 ⁻²⁰	2.0 · 10 ⁻²¹
0.4	0.32	0.08	1.165	6.5 · 10 ⁻²²	0.8 · 10 ⁻²¹

In meiner oben erwähnten früheren Mittheilung in diesen Berichten finden sich einige vorläufige Angaben über Silbercyanwasserstoffsäure, betreffend deren elektrische Leitfähigkeit und Löslichkeit in einer Blausäurelösung.

Bald nach Beginn der eingehenderen Untersuchung zeigte sich die Abhängigkeit der Löslichkeit des Silbercyanids von dessen Darstellungsweise, und es wurde deshalb versucht, die Silbercyanwasserstoffsäure aus ihren Salzen rein zu gewinnen. Diese Untersuchung wurde abgebrochen, als mich Hr. Prof. P. Wagner gütigst darauf aufmerksam machte, dass er bereits seit längerer Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt ist. Wie Hr. P. Wagner¹⁾ nachgewiesen hat, existiren mindestens 2 verschiedene Körper von der Zusammensetzung AgCN, welche sich durch ihr Molekulargewicht und ihre Löslichkeit unterscheiden.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Eine derselben das Silber-salz der Silbercyanwasserstoffsäure ist.

Stockholms Högskola, Juli 1903.

¹⁾ Vortrag d. Naturforscherversammlung in Karlsbad 1902. Die Referate über diesen Vortrag waren mir leider entgangen.