

Auflösung des Goldes unter Wasserstoffentwicklung wird noch, abgesehen von der alkalischen Reaction der Lösungen durch die Vorbehandlung, durch die Hydrolyse in leicht berechenbarer Weise verhindert, da durch sie die Concentration der Hydroxyionen noch mehr vergrößert wird. Es wird also hierdurch das Resultat meiner früheren experimentellen Studien¹⁾ über den Cyanidprocess der Goldextraction bestätigt, dass nur sehr kleine Mengen Gold sich bei Ausschluss des Sauerstoffs in Cyankaliumlösung lösen.

Unter Benutzung solcher ergochemischer Umsetzungsgleichungen, für deren Berechnungen die Daten theils in der Literatur vorhanden, theils, wenn auch nicht immer leicht, experimentell zu beschaffen sind, lässt sich eine, wie es scheint, sehr wichtige Aufgabe der allgemeinen Chemie lösen, die exacte Bestimmung der Richtung und der Grenze aller chemischen Umsetzungen, soweit dieselben in absehbarer Zeit ihr Ende erreichen. Die Gleichungen sind wegen der Nothwendigkeit, die Concentrationen der entstehenden und verbrauchten Stoffe zu berücksichtigen, unbequemer als die thermochemischen Gleichungen. Sie würden aber vor ihnen, auch wenn diese an sich zuverlässig wären, den Vorzug besitzen, dass gerade die Gleichgewichte und Grenzen der Reactionen durch sie mathematisch scharf bestimmt, die chemischen Vorgänge exact beschrieben werden können.

Braunschweig, elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

664. G. Bodländer und W. Eberlein: Ueber die Zusammensetzung der in Lösungen existirenden Silberverbindungen des Methyl- und Aethyl-Amins.

(Eingegangen am 3. November 1903.)

Unter Benützung der von Bodländer und Fittig²⁾ abgeleiteten Formeln hat Wuth³⁾ vor einiger Zeit aus der Löslichkeit von Chlor- und Brom-Silber in Methyl- und Aethyl-Amin versucht, die Formeln der Complexionen aus Silber und den Basen zu ermitteln. Die von ihm gemessenen Löslichkeiten führten für die Aethylaminverbindungen

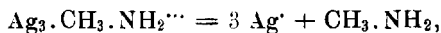
¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 583.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 592 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 2415 [1902].

zu keiner einfachen Formel, für die Methylaminverbindungen zu den Formeln $(\text{AgCl})_3$, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ und $(\text{AgBr})_3$, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$.

Diese Formeln sind an sich höchst unwahrscheinlich. Dass sie falsch sein müssen, ergeben die eigenen Messungen von Wuth. Hat das gelöste Salz die Formeln $\text{Ag}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Cl}_3$, resp. seine Ionen die Formel $\text{Ag}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2^{\dots}$, so sind diese in der Lösung zum sehr geringen Theil nach der Gleichung zerfallen:



und es gilt für diese Dissociation die Formel des Massenwirkungsgesetzes:

$$[\text{Ag}']^3 \cdot [\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2] = k_1 D^{\dots}$$

D^{\dots} ist die Concentration der complexen Ionen, k_1 die Constante dieser Dissociation.

Die Lösung ist mit Chlorsilber gesättigt, und es gilt für diese Lösung, wie für jede, in der Chlorsilber Bodenkörper ist, dass das Product aus der Concentration der Chlorionen und der Silberionen einen constanten Werth besitzt:

$$[\text{Ag}'] [\text{Cl}'] = k_2.$$

Setzt man dies in die obige Gleichung ein, so ergibt sich

$$k_2^3 [\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2] = k_1 D^{\dots} [\text{Cl}']^3.$$

Indem Chlorsilber in Lösung gegangen ist, ist für je 3 Chlorionen ein complexes Ion entstanden. Es ist also:

$$3 D^{\dots} = [\text{Cl}']$$

und mithin:

$$3 k_2^3 \cdot [\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2] = k_1 [\text{Cl}']^4$$

$$\frac{[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2]}{[\text{Cl}']^4} = \frac{k_1}{3 k_2^3}.$$

Dieselben Ueberlegungen müssen für die Löslichkeit von Bromsilber gelten; nur muss für k_2 der dem Product $[\text{Ag}'] [\text{Br}']$ entsprechende Werth k_3 eingesetzt werden

$$\frac{[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2]}{[\text{Br}']^4} = \frac{k_1}{3 k_3^3}.$$

In der That fand Wuth, dass der Ausdruck $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2]:[\text{Cl}']^4$ wie $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2]:[\text{Br}']^4$ fast constant sind. Die Werthe sind rund $2.5 \cdot 10^3$ und $3.7 \cdot 10^3$.

Aus $k_1 : 3 k_2^3 = 2, 5 \cdot 10^3$ und $k_1 : 3 k_3^3 = 3, 7 \cdot 10^3$ ergibt sich $k_2 : k_3 = \sqrt[3]{3,7 : 2,5} = \sqrt[3]{1,48} = 1,14$.

Nun sind die Löslichkeiten von Chlor- und Brom-Silber und damit die Werthe k_2 und k_3 auf den verschiedensten Wegen sehr genau bestimmt. Das Product $[Ag^+][Cl^-] = k_2$ ist bei 25° nach Thiel $[1,41 \cdot 10^{-5}]^2$ das Product $[Ag^+][Br^-] = k_3 = [8,1 \cdot 10^{-7}]^2$. Mithin ist in Wirklichkeit $k_2 \cdot k_3 = 290$, also mehr als 250 Mal so gross, als sich aus den Angaben von Wuth ergibt, während der Theorie genau entsprechend die von Bodländer und Fittig bestimmten Löslichkeiten von Chlor- und Brom-Silber in Ammoniak dasselbe Verhältniss ergeben hatten, wie deren Löslichkeit in reinem Wasser.

Wegen dieser Bedenken gegen die Ergebnisse von Wuth haben wir die Versuche von Wuth nachgeprüft und auch andere Untersuchungen dieser complexen Verbindungen vorgenommen. Die Resultate lagen als Theil einer Dissertation schon im Frühjahr druckfertig vor. Inzwischen hat Euler¹⁾ in ähnlicher Richtung gearbeitet und Bedenken gegen die Resultate von Wuth geltend gemacht, hebt aber die Nothwendigkeit einer weiteren Prüfung hervor.

Da unsere Untersuchungen zum Theil in anderer Richtung sich erstreckten, als die von Euler, seien sie hier mitgetheilt.

Wir haben die Löslichkeiten von Chlor- und Brom-Silber in wässrigen Methylamin- und Aethylamin-Lösungen verschiedener Concentration bei 25° bestimmt. Es ergab sich, dass die Messungen von Wuth durchaus falsch sind. Die Abweichungen sind so ungeheuer, dass keine Erklärung für sie gefunden werden kann. Die wirklichen Löslichkeiten sind bis 17 Mal so gross wie die von Wuth bei gleicher Concentration der Base gefundenen. Euler hat nur die Löslichkeiten des Chlorsilbers in Lösungen der Basen ermittelt. Seine Resultate stimmen mit den unseren nahe überein. Eine ferneré Controlle unserer Löslichkeitsbestimmungen liegt darin, dass sich aus ihnen die gleiche Formel der complexen Verbindungen ergibt wie aus Messungen der elektromotorischen Kräfte von Concentrationsketten.

In den folgenden Tabellen ist als Concentration der freien Base diejenige eingesetzt, welche sich nach Abzug von 2 Mol. Base für ein gelöstes Atom Silber ergibt. Es ist dies eine gewisse Vorwegnahme dessen, was zu beweisen war, dass jedes Atom Silber unter Bildung der complexen Verbindung 2 Mol. Base bindet. Indessen würde man auch ohne diese scheinbare *petitio principii* die gleichen Resultate, nur etwas umständlicher, erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2878 [1903]

Löslichkeit von Chlorsilber in Methylamin.

Concentrationen in Molen

Base, gesamt	Chlorsilber D	Base, frei B	Dissociation α	$\frac{D \cdot \alpha}{B}$
1.017	0.0387	0.940	0.90	0.0371
0.508	0.0178	0.472	0.93	0.0347
0.203	0.0068	0.189	0.95	0.0342
0.102	0.0036	0.005	0.96	0.0364
0.051	0.0016	0.048	0.97	0.0324

Löslichkeit von Bromsilber in Methylamin.

1.017	0.0025	1.012	0.96	0.00237
0.508	0.0013	0.505	0.98	0.00252
0.203	0.00049	0.202	0.99	0.00235
0.102	0.00026	0.102	1.00	0.00255
0.051	0.00012	0.051	1.00	0.00236

Löslichkeit von Chlorsilber in Aethylamin.

0.483	0.0314	0.420	0.91	0.068
0.200	0.0115	0.177	0.94	0.061
0.100	0.0062	0.088	0.95	0.067
0.050	0.0029	0.044	0.96	0.063

Löslichkeit von Bromsilber in Aethylamin.

0.483	0.00231	0.478	0.96	0.0046
0.200	0.00097	0.198	0.98	0.0048
0.100	0.000475	0.099	0.99	0.0047

Die letzte Spalte der Tabelle zeigt, dass die Menge des gelösten Silbersalzes unter Berücksichtigung von dessen elektrolytischer Dissociation der Concentration der freien Base proportional ist, während sie nach Wuth der vierten Wurzel aus dieser Concentration proportional sein sollte. Diese Proportionalität giebt für sich kein entscheidendes Kennzeichen für die Formel der gelösten Verbindung. Ist diese $Ag_m B_n Cl_m$, die Formel der Ionen also $Ag_m B_n$, so gilt für deren Zerfall in freie Base und Silberionen die Formel $Ag^m \cdot B^n = k_1 D$. Wie oben erwähnt wurde, ist die Menge der Silberionen durch die der Chlorionen bedingt nach der Gleichung $Ag^m \cdot D^m = (k_2)^m$. Hieraus ergibt sich:

$$B^n = \frac{k_1}{(k_2)^m} \cdot D^m + 1.$$

Nachgewiesen wurde, dass innerhalb jeder Versuchsreihe das Verhältniss $B : D$ constant ist. Das ist aber mit der Formel vereinbar, wenn $m = 1$, $n = 2$ oder $m = 2$, $n = 3$ ist u. s. f. Es könnte also nach den Löslichkeitsbestimmungen die Formel der Salze AgB_2Cl oder $Ag_2B_3Cl_2$ oder $Ag_3B_4Cl_3$ etc. sein. Ausgeschlossen ist die Formel von Wuth, Ag_3BCl_3 .

Einen sicheren Aufschluss geben die Messungen der Concentrationsketten. Aus ihnen ergibt sich, dass die gelösten Moleküle die Formel AgB_2Cl haben, denen aber eine gewisse Menge von Molekülen AgB_3Cl beigemischt ist.

Bei gleichen Concentrationen der freien Base ist das Verhältniss der Löslichkeiten von Chlorsilber: Bromsilber in Methylamin 14.4 : 1, in Aethylamin 13.9 : 1. In Ammoniak war das Verhältniss der Löslichkeiten ebenso wie in Wasser 17.4 : 1. Auch in Methyl- und Aethyl-Amin hätte das gleiche Verhältniss gefunden werden müssen, wenn nur Moleküle AgB_2Cl und nicht daneben noch solche der Formel AgB_3Cl in den Lösungen vorhanden wären.

Die Messung von Concentrationsketten kann in folgender Weise zur Feststellung der Formel der gelösten, complexen Salze dienen. In Lösungen eines Salzes der allgemeinen Formel $\text{Ag}_m\text{B}_n\text{Cl}_m$ findet immer eine, wenn auch sehr geringe, Dissociation der complexen Anionen statt, für welche, wie oben gezeigt wurde, die Bedingung des Massenwirkungsgesetzes gelten muss:

$$[\text{Ag}]^m [\text{B}]^n = k D.$$

In Lösungen mit verschiedenem Gehalt an freier Base oder an complexem Salz hat k bei gleicher Temperatur immer den gleichen Werth. Es besteht also das Verhältniss:

$$\frac{[\text{Ag}]_1}{[\text{Ag}]_2} = \sqrt[m]{\frac{D_1 \cdot \text{B}_2^n}{D_2 \cdot \text{B}_1^n}}.$$

Nun lässt sich das Verhältniss der Concentrationen der freien Silberionen in zwei Lösungen bequem durch Messung der Concentrationsketten ermitteln. Taucht man in zwei Lösungen, die Silberionen enthalten, Silberelektroden, so zeigen diese gegen einander eine Spannung, wenn der Gehalt der Lösungen an freien Silberionen verschieden ist. Es wird das Silber in der Lösung, die mehr Silberionen enthält, positiver Pol, und die elektromotorische Kraft der Kette ist, wie Nernst bewiesen hat:

$$E = 0.058 \log [\text{Ag}]_1 : [\text{Ag}]_2.$$

In unserem Falle kann man für $[\text{Ag}]_1 : [\text{Ag}]_2$ das nach oben bestimmte Verhältniss einsetzen und erhält dann:

$$E = \frac{0.058}{m} \log \frac{D_1 \cdot \text{B}_2^n}{D_2 \cdot \text{B}_1^n}.$$

Vergleicht man nun zwei Lösungen, deren Gehalte an freier Base gleich sind, so ergibt sich:

$$E = \frac{0.058}{m} \log \frac{D_1}{D_2}.$$

Ist das Verhältniss der Concentrationen des complexen Salzes 1 : 4, so muss die elektromotorische Kraft der Concentrationsketten

$E = 0.058 \log 4 = 0.0348$ Volt sein, wenn $m = 1$ ist, dagegen 0.0174 bei $m = 2$, 0.0116 bei $m = 3$ u. s. f.

Die Tabellen ergeben nahezu den für $m = 1$ berechneten Werth. Der in den Tabellen angegebene berechnete Werth wird unter Berücksichtigung des Umstandes erhalten, dass die Mengen der freien Base wegen der Bindung eines Theiles derselben durch das Silber in beiden Lösungen nicht genau gleich sind und unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation des gelösten Salzes.

Concentrationsketten bei gleichem Basengehalt.
Silbernitrat in Methylamin.

Base, gesamt	Concentrationen in Molekülen				E gef.	E ber. für $m = 1$	m
	Silbersalz		Chlorsilber				
	I	α	II	α			
0.5085	0.05	0.88	0.0125	0.93	0.0388	0.0393	0.97
0.2542	0.025	0.92	0.00625	0.95	0.0405	0.0413	0.98
0.1271	0.0125	0.93	0.003125	0.96	0.0388	0.0426	0.91
0.1017	0.01	0.94	0.0025	0.97	0.0377	0.0426	0.89
Chlorsilber in Aethylamin.							
0.483	0.0104	0.94	0.0026	0.97	0.0343	0.0358	0.96
0.2	0.0038	0.96	0.00095	0.99	0.0321	0.0356	0.97

Die beobachteten Werthe liegen den berechneten sehr nahe, und m kann unbedenklich $= 1$ gesetzt werden. Es enthält also jedes complexe Ion nur ein Atom Silber.

Wenn man die Concentrationskette zweier Lösungen untersucht, die gleiche Concentration an Silbersalz, aber verschiedene Concentration an freier Base besitzen, so ergibt sich die elektromotorische Kraft

$$E = \frac{n \cdot 0.058}{m} \log (B_2 : B_1).$$

Da $m = 1$ ist, kann man, wenn $B_2 : B_1$ bekannt und E gemessen ist, die Grösse n berechnen. Ist das Verhältniss der Concentrationen der freien Base $2 : 1$, so erhält man für $n = 1$ $E = 0.058 \log 2 = 0.0174$, für $n = 2$, $E = 0.035$ u. s. w.

Concentrationsketten bei verschiedenem Basengehalt.
Silbernitrat in Methylamin.

Silbersalz	freie Base		E gef.	E ber. für $n = 2$	n
	I	II			
	0.05	0.9170			
0.025	0.4585	0.2042	0.0356	0.0406	1.76
0.0125	0.2175	0.1147	0.0362	0.0322	2.25
0.01	0.1934	0.0917	0.0340	0.0376	1.81
Chlorsilber in Aethylamin.					
0.0052	0.4726	0.2311	0.0420	0.0360	2.17
0.0019	0.1962	0.0962	0.0420	0.0360	2.17

Während bei den Complexen mit Methylamin der Werth von n etwas kleiner als 2 ist, ist er bei denen des Aethylamins etwas grösser. Es scheint, dass in letzteren Lösungen analog wie in den Lösungen von Silbersalzen in concentrirterem Ammoniak neben der Verbindung mit zwei Molekülen der Base auch in geringerem Umfange solche mit drei Molekülen Base vorkommen. Die Lösungen der Silbersalze in Methylamin und Aethylamin enthalten also hauptsächlich Moleküle der Formeln $\text{Ag}(\text{CH}_3.\text{NH}_2)_2.X$ und $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2.X$, wo X den Säurerest vorstellt.

Nach den Löslichkeitsbestimmungen ist

$$D. a : B = \sqrt{k_2} : k_1$$

für Lösungen von Chlorsilber in Methylamin = 0.035, für Lösungen in Aethylamin 0.065. Daraus ergibt sich, da k_2 , das Löslichkeitsproduct des Chlorsilbers, bekannt und gleich $(1.41)^2 10^{-10}$ ist für:

$$k_{\text{CH}_3.\text{NH}_2} = [\text{Ag}].[\text{CH}_3.\text{NH}_2]^2 : [\text{Ag}(\text{CH}_3.\text{NH}_2)_2] = 1.62.10^{-7}$$

$$k_{\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2} = [\text{Ag}].[\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2]^2 : [\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2] = 4.72.10^{-8}.$$

Euler fand für den ersteren Werth auf anderem Wege durch Messung von elektromotorischen Kräften im Mittel etwa $1.6.10^{-7}$. Die Beständigkeit der Complexe kann durch die reciproken Werthe von k_1 gemessen werden.

Es ist:

$$[\text{Ag}(\text{CH}_3.\text{NH}_2)_2] : ([\text{Ag}].[\text{CH}_3.\text{NH}_2]^2) = 6.2.10^6$$

$$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2] : ([\text{Ag}].[\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2]^2) = 2.1.10^7.$$

Für den Silber-Ammoniak-Complex $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ ist nach früheren Messungen die Beständigkeitsconstante:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] : ([\text{Ag}].[\text{NH}_3]^2) = 1.4.10^7.$$

Braunschweig, Elektrochemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

665. J. Herzig und J. Pollak: Brasilin aus Brasileïn.

(Eingegangen am 10. November 1903.)

Bei allen bisher für das Brasilin aufgestellten Formeln bildet die Frage nach der Constitution des Brasileïns eine grosse Schwierigkeit, indem sich gegen die einfachste chinoïde Auffassung gewichtige Gründe anführen lassen. Es ist schon oft hervorgehoben worden, dass sich das Brasileïn bis jetzt trotz wiederholter Versuche verschiedener Autoren nie zu Brasilin hat reduciren lassen, und es sei weiterhin daran erinnert, dass wir bei der reducirenden Acetylierung zwei Verbindungen