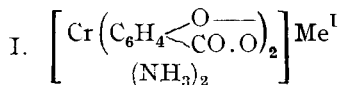
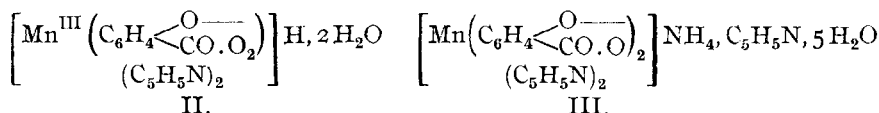


Die Erklärung der Struktur der beschriebenen Verbindungen wird leicht, wenn sie mit den Disalicylato-diamminchromaten verglichen werden, die in einer früheren Abhandlung von mir beschrieben worden sind, und deren Struktur durch die Formel I ausgedrückt wird.



Wenn man die Analogie der komplexen Verbindungen des 3-wertigen Mangans und des 3-wertigen Chroms, sowie die gleiche Koordinationszahl 6, die das 3-wertige Mangan in den komplexen Cyaniden, Oxalaten und Chloriden, ferner im Acetyl-acetonat besitzt, berücksichtigt, so kann man ungezwungen der schwarzen Verbindung, die man durch Einwirkung von Essigsäure erhält, die Strukturformel II zuschreiben, während der grünen Verbindung, die ein leicht ersetzbares Pyridin-Molekül enthält, die Formel III zukommen würde.



Um die Koordinationszahl 6 des Mangans auch in der Ausgangssubstanz, dem Ammonium-manganisalicylat, zu erhalten, kann man annehmen, daß von ihren 4 Wasser-Molekülen 2 zum inneren Komplex gehören.

Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob diese Vermutungen gerechtfertigt sind.

429. G. A. Barbieri:

Über ein neues Salz des zweiwertigen Silbers.

(Eingegangen am 4. Oktober 1927.)

In der chemischen Literatur sind nur zwei Verbindungen des 2-wertigen Silbers beschrieben: das Silbersuperoxyd, $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$, und eine Pyridin-Verbindung des Silberpersulfats, $\text{Ag}^{\text{II}}\text{S}_2\text{O}_8, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Das Silbersuperoxyd, welches zum ersten Male von Ritter zu Anfang des vorigen Jahrhunderts erhalten wurde und dann den Gegenstand zahlloser Untersuchungen bildete, ist von Mendelejeff¹⁾ als wahres Peroxyd der Formel Ag_2O_2 analog dem Natriumperoxyd Na_2O_2 angesehen und von Brauner²⁾ als ein salzartiges Oxyd aufgefaßt worden, welches das Silber gleichzeitig in 1-wertiger und in 3-wertiger Form enthält: $\text{Ag}_4\text{O}_4 = \text{Ag}_2^{\text{I}}\text{O}, \text{Ag}_2^{\text{III}}\text{O}_3$.

Daß das Oxyd AgO kein wahres Peroxyd darstellt, ist 1908 von mir³⁾ gezeigt worden. Von da ab beginnen die direkten Versuche, irgend eine Verbindung darzustellen, in welcher das 2-wertige Silber komplexen Ionen angehört. Ich versuchte vor allem, Verbindungen zu oxydieren, in welchen das Silber einen Teil des Anions bildet, und behandelte das Silberpyrophosphat in Gegenwart eines Überschusses an Natriumpyrophosphat und das Silbercarbonat in Gegenwart eines Überschusses an Kaliumbicarbonat mit Kaliumpersulfat in der Wärme. In beiden Fällen erhielt

¹⁾ Principes de Chimie, Vol. II, 458.

²⁾ B. 40, 3371 [1907].

³⁾ Atti R. Accad. Lincei 1906, I 508.

ich intensiv orangerote Lösungen, in welchen das Verhältnis Silber : aktivem Sauerstoff das für Verbindungen des 2-wertigen Silbers erforderliche war⁴⁾. Aus solchen roten Lösungen konnte ich trotzdem keine feste Verbindung isolieren. Erfolgreicher waren direkte Versuche, das 2-wertige Silber dadurch festzulegen, daß ich es zum Teil eines komplexen Kations machte⁵⁾. Als ich eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumpersulfat zu einer Lösung von Silbernitrat und Pyridin zufügte, bemerkte ich zuerst eine intensive rote Färbung, dann die Bildung einer prächtigen, orangefarbenen, in Prismen krystallisierenden Substanz, deren Zusammensetzung der Formel $\text{AgS}_2\text{O}_8, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ entsprach. Da ich bei früheren Versuchen⁶⁾ gefunden hatte, daß das Kupferpersulfat mit Pyridin die Verbindung $\text{CuS}_2\text{O}_8, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (türkisblaue Prismen) bildet, wollte ich untersuchen, ob zwischen den beiden Persulfaten, die so ähnliche Formeln haben, Isomorphismus besteht, und konnte durch Darstellung von Mischkrystallen ihre vollständige Mischbarkeit feststellen⁷⁾. Die Existenz der Verbindung $\text{AgS}_2\text{O}_8, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und ihr Isomorphismus mit der entsprechenden Kupferverbindung setzen für das Silber die Existenz der 2-wertigen Form außer Zweifel und bestätigen, daß das Oxyd AgO , entgegen der Annahme von Mendelejeff und Brauner, weder ein Peroxyd, noch ein salzartiges Oxyd ist, sondern die dem Kupferoxyd CuO analoge Verbindung, was übrigens auf Grund der Stellung des Silbers im periodischen System vorauszusehen war.

Beschreibung der Versuche.

Silber(II)-nitrat-Pyridin, $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Ich habe nacheinander zahlreiche Versuche unternommen, irgend eine andere Verbindung des 2-wertigen Silbers zu erhalten: Ich habe mich bemüht, aus dem Silberpersulfat-Pyridin durch doppelte Umsetzung neue Salze des Typus $\text{AgX}_2, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ darzustellen, habe auch versucht, verschiedene Salze des Silbers (Perchlorat, Fluorid, Chromat) in Verbindung mit Pyridin mit berechneten oder ungenügenden Mengen von Kaliumpersulfat zu oxydieren. Trotzdem die Resultate bis jetzt nicht befriedigend sind, setze ich die Versuche in dieser Richtung fort.

Vollen Erfolg hatten indessen die Versuche zur Oxydation der mit Pyridin kombinierten Silbersalze auf elektrolytischem Wege. In der chemischen Literatur ist kein entsprechender Versuch erwähnt, was erstaunlich ist, weil die Erscheinungen, die man bei der Elektrolyse einer Silbernitrat und Pyridin enthaltenden Lösung beobachtet, außerordentlich auffällig und interessant sind. Kaum schließt sich der Stromkreis, so färbt sich die Anodenflüssigkeit, welche Silbernitrat und Pyridin enthält und von der Kathodenflüssigkeit, einer Schwefelsäure-Lösung, durch ein poröses Gefäß getrennt ist, erst gelb, dann orangerot; während an der Kathode eine lebhafte Wasserstoff-Entwicklung stattfindet, zeigt sich an der Anode keine Gasentwicklung, weil aller Sauerstoff zur Oxydation der Silberverbindung verbraucht wird. Daß die orangerote Anoden-Flüssigkeit das Silber in einer höheren als der 1-wertigen Form enthält, zeigt sich leicht an seinem Verhalten gegen verschiedene Reagenzien. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird die orangerote

⁴⁾ Atti R. Accad. Lincei 1907, II 72.

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. 42, 7 [1912].

⁷⁾ Atti R. Accad. Lincei 1912, I 560.

⁶⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 71, 347 [1911].

Flüssigkeit sofort entfärbt; mit Ätznatron behandelt, gibt sie ein schwarzes Oxyd, welches kalte Schwefelsäure, die Spuren eines Manganosalzes enthält, unter Bildung von Übermangansäure violett färbt. Bei günstiger Konzentrations- und Strom-Verhältnissen zeigt sich außer der Färbung der Anoden-Flüssigkeit die Bildung von nadelförmigen, orangeroten Krystallen.

Ich glaube zwar, die besten Bedingungen zur Bildung dieser krystallinischen Verbindung noch nicht gefunden zu haben, habe aber bereits festgestellt, daß sie sich bildet, wenn die Anoden-Flüssigkeit 8—10% Silbernitrat und 40% Pyridin, die Kathoden-Flüssigkeit 10—15% Schwefelsäure enthält, und der Strom auf 5—6 Volt und 0.2—0.6 Ampère gehalten wird. Als Anode wurde eine Platinkapsel von ca. 60 ccm Kapazität und als Kathode ein dicker Platindraht benutzt. 20—30 Min. nach dem Beginn des Stromdurchganges muß man die intensiv gefärbte Anoden-Flüssigkeit vorsichtig abgießen und die orangeroten Krystalle, welche die Wände und den Boden der Kapsel bedecken, sammeln. Sie können mit Pyridin ausgewaschen und auf einem porösen Tonscherben im Vakuum getrocknet werden.

Die Menge des Produktes, die man auf diese Weise erhält, ist sehr klein, wenn man jedoch, um größere Mengen darzustellen, den Strom länger einwirken läßt, so lösen sich die zuerst gebildeten Krystalle, wahrscheinlich infolge der durch den Strom bewirkten Erwärmung wieder auf, Andererseits ist es nicht geraten, mit Eis zu kühlen, weil die Krystallisation der Verbindung des Silber(II)-nitrats mit Pyridin dann aufhören und die Anoden-Flüssigkeit sich ganz mit farblosen Nadeln anfüllen würde. Um eine zur Analyse genügende Menge Substanz zu bekommen, muß man eine große Anzahl von Versuchen ausführen und alle die kleinen Portionen der so bereiteten Substanz sammeln.

Die orangeroten Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop vollkommen homogen, durchscheinend und von prismatischem Habitus. In Wasser lösen sie sich mit gelber Farbe, die schnell verschwindet, weil die Reduktion des Salzes beginnt. Auch in festem Zustand hält sich die Substanz nicht lange, sondern verwandelt sich in die in farblosen Nadeln krystallisierende Verbindung aus Silber(I)-nitrat und Pyridin. In kalter konz. Salpetersäure lösen sich die orangeroten Krystalle mit intensiv brauner Farbe. Dasselbe Verhalten zeigen sie in konz. Schwefelsäure. In kalten Lösungen von Chromsalzen bilden sie Chromsäure, in Lösungen von Manganosalzen Übermangansäure. Mit Ätznatron entsteht als ein schwarzes Pulver Silber(II)-oxyd AgO . In Ammoniak lösen sie sich farblos unter Stickstoff-Entwicklung. Mit Kaliumjodid entstehen Silberjodid und Jod.

0.4892 g Sbst.: 0.1267 g AgCl ; aus dem mit Ätznatron versetzten und bis zum Aufsieden erhitzten Filtrat wurde soviel Pyridin frei, um 34.5 ccm einer n_{10} -Schwefelsäure zu neutralisieren. Der Destillationsrückstand, nach Schultze und Tiemann behandelt, gab 41.6 ccm Stickoxyd (19°, 762 mm). Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurde die Substanz mit Ferrosulfat oder Wasserstoffsperoxyd reduziert und der Überschuß mit Permanganat titriert. — 0.3580 g Sbst. oxydierten 5.9 ccm einer n_{10} -Ferrosulfat-Lösung. — 0.2892 g Sbst. wurden durch 18.7 ccm einer Wasserstoffsperoxyd-Lösung mit 0.52 g H_2O_2 im Liter reduziert.

$\text{Ag}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Ber. Ag 19.68, Pyridin-Stickstoff 10.22, Nitrat-Stickstoff 5.11, aktiver Sauerstoff 1.46.

Gef. „ 19.50, „ 9.88, „ 4.88, „ 1.32, 1.59.

Wenn man die Elektrolyse mit einer Lösung von Silbernitrat, Kupfernitrat und Pyridin ausführt, beobachtet man an der Anode die

Bildung von homogenen, grünlich-gelben Krystallen, welche außer 2-wertigem Silber Kupfer enthalten. Sehr wahrscheinlich hatten sich Mischkrystalle der Pyridin-Verbindungen von Ag^{II}- und Cu^{II}-Nitrat, Ag^{II}(NO₃)₂, 4 C₅H₅N und Cu^{II}(NO₃)₂, 4 C₅H₅N, gebildet.

Die Versuche werden fortgesetzt, um diese Vermutung zu bestätigen, und um, analog dem Nitrat, das Perchlorat, das Fluorid und das Chromat des Silber(II)-Pyridins darzustellen.

430. G. A. Barbieri: Über die Oxydation der Jodsäure durch Verbindungen des 2-wertigen Silbers.

(Eingegangen am 4. Oktober 1927.)

M. Dittrich und H. Bollenbach¹⁾ haben die Oxydation des Silberjodids durch Persulfate in Gegenwart von Silbernitrat studiert und dabei festgestellt, daß das Jodid zum Jodat, dieses aber nicht weiter oxydiert wird. Sie behaupten: „Daß auch Silberperjodate gleichzeitig gebildet worden waren, ist nicht anzunehmen, da diese in Wasser unlöslich und dunkelbraun bis schwarz gefärbt sind und leicht in saurer Lösung in Jodate übergehen.“ Dittrich und Bollenbach haben sich vielleicht nicht vergegenwärtigt, daß die Silberperjodate viel löslicher in verd. Säuren sind als Silberjodat, und haben deshalb nicht untersucht, ob in der Mutterlauge des Jodats, welche — durch die zu Beginn der Reaktion zugesetzte Salpetersäure oder durch die im Verlauf der Zersetzung des Persulfats gebildete Schwefelsäure — sauer ist, Überjodsäure enthalten ist.

Ich habe Kaliumpersulfat auf Silberjodat in Gegenwart eines Überschusses an Silbernitrat einwirken lassen und dabei die Bildung von Überjodsäure festgestellt.

Beschreibung der Versuche.

0.1 g Jodsäure wurde in 100 ccm Wasser gelöst, dann wurden 50 ccm einer $n/_{10}$ -Silbernitrat-Lösung und 5 g Kaliumpersulfat zugefügt und die Flüssigkeit aufgekocht bis zum Verschwinden des zuerst gebildeten schwarzen Niederschlages. Beim Abkühlen setzt sich aus der klar gewordenen Flüssigkeit kein Silberjodat ab; auf Zusatz von Ammoniak bis zur Neutralisation schlägt sich aber ein braunes Pulver nieder, welches die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Silberperjodats zeigt. In alkalischer Lösung verläuft die Oxydation der Jodate zu Perjodaten viel schneller.

Ich muß vorausschicken, daß bei 70—80° die Bildung eines schwarzen Pulvers — nach der Analyse das Silberoxyd Ag^{II}O — eintritt, wenn man eine verd. Silbernitrat-Lösung einer Lösung von Natriumcarbonat und Kaliumpersulfat hinzufügt.

10 g Natriumcarbonat und 5 g Kaliumpersulfat werden warm in 100 ccm Wasser gelöst; dann fügt man auf dem kochenden Wasserbade 50 ccm einer $n/_{10}$ -Silbernitrat-Lösung hinzu. Man erhält ein schwarzes Pulver, welches durch Dekantieren gereinigt wird. In einem Teil bestimmt man den aktiven Sauerstoff, indem man die Substanz zu einer titrierten Ferrosulfat-Lösung

¹⁾ B. 38, 750 [1905].