

334. W. Hieber und F. Mühlbauer: Komplexverbindungen des zweiwertigen Silbers. (Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Ringschluß und „spezifischer Affinität“.)

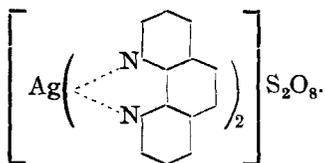
[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Heidelberg.]

(Eingegangen am 10. September 1928.)

Die Existenz und relative Beständigkeit von Äthylendiamin-Verbindungen von Thallium(III)-halogeniden, sowie von äthylendiamin-haltigen Derivaten des Eisencarbonyls wurde in früheren Abhandlungen ¹⁾ energetisch durch das Zustandekommen eines Nebervalenz-Ringes gedeutet, der aus rein sterischen Gründen die „spezifische Affinität“ desamins zum Metallatom erhöht und dadurch die zu stabilisierende Verbindung vor allzu leichtem Zerfall schützt. Im Folgenden soll gezeigt werden, daß dieses Prinzip zur Festlegung der zweiwertigen Valenzstufe des Silbers in Form cyclisch konstituierter Komplexverbindungen mit Vorteil angewandt werden kann. Eine Untersuchung in dieser Hinsicht erschien uns auch insbesondere deshalb von Interesse, als es bisher überhaupt noch nicht möglich war, (komplexe) Silber(II)-salze gebräuchlicher anorganischer Säuren bequem zu isolieren. Die Existenz von Verbindungen des zweiwertigen Silbers wurde zwar durch G. A. Barbieri ²⁾ sichergestellt, und auch sonst finden sich in der Literatur manche wertvollen Hinweise, besonders auf höhere Silberoxyde ³⁾. Jedoch ist das bisher von Barbieri selbst verfolgte Ziel, außer dem bei der Oxydationsreaktion mit Kaliumpersulfat entstehenden Tetrapyridin-Silber(II)-persulfat selber, $[\text{Ag}(\text{Pyr})_4]\text{S}_2\text{O}_8$, und dem durch anodische Oxydation nur spurenweise erhaltenen Nitrat dieser Base, $[\text{Ag}(\text{Pyr})_4](\text{NO}_3)_2$, andere Silber(II)-salze darzustellen, bisher nicht erreicht.

Die Verwendung von primären Aminen, wie Äthylendiamin, als stabilisierend wirkende Molekül-Komponente schaltet von vornherein aus, da dieselben — gerade unter dem katalytischen Einfluß des Silber(I)-Ions — bei Oxydationsvorgängen, z. B. mit Persulfat, besonders auffallend zersetzt werden. Dies beruht jedenfalls auf intermediärer Bildung von Silber(II)-oxyd, das stark oxydierend wirkt und ständig regeneriert wird ⁴⁾.

Zum Erfolg führten erst Versuche mit *o*-Phenanthrolin ⁵⁾. Die Anwesenheit von zwei Pyridin-Stickstoff-Atomen im Molekül, die zugleich selber zur Bildung eines fünfgliedrigen Nebervalenz-Ringes Anlaß



geben, bringt eine ganz erhebliche Stabilisierung des komplexen Kations mit zweiwertigem Silber mit sich. Dasselbe entsteht sofort quantitativ in neutraler oder saurer Lösung durch Oxydation gewöhnlicher Silbersalze mit Persulfat (s. nebenstehende

¹⁾ B. **61**, 555, 558 [1928].

²⁾ B. **60**, 2424 [1927]; Lit. s. dort.

³⁾ F. Jirsa, Ztschr. anorgan. Chem. **158**, 33 [1926].

⁴⁾ vergl. hierzu die maßanalytische Bestimmung von Persulfat mit Oxalsäure und einer Spur Silber(I)-sulfat, R. Kempf, B. **38**, 3963 [1906].

⁵⁾ F. Blau, Monatsh. Chem. **19**, 647, 666 [1898]. — Nach einer etwas modifizierten Methode war uns diese Base in ausreichender Menge zugänglich, s. Beschreibung der Versuche.

Formel). Selbst in sehr stark saurer Lösung findet (in der Kälte) keine Zersetzung der Verbindung statt, so beständig ist dieses komplexe Silber(II)-Kation. Mit der salpetersauren Lösung des Persulfates lassen sich daher bequem auch andere Salze der Base durch doppelte Umsetzung mit den betr. Alkalisalzen gewinnen, z. B.: $[\text{Ag}(\text{Phthalin})_2](\text{ClO}_4)_2$, $(\text{ClO}_3)_2$, $(\text{NO}_3)_2$, $(\text{SO}_4\text{H})_2$. Ferner entstehen mit Ammoniumfluorid oder Natriumbichromat entsprechende gemischte Salze des Kations.

Die Zweiwertigkeit des Silbers wird — abgesehen von der braunen Farbe der Verbindungen — durch quantitative Bestimmung des Oxydationswertes sichergestellt. Oxydationsreaktionen, die stets mit gleichzeitigem Verschwinden der Farbe verbunden sind, werden im experimentellen Teil angeführt. Mit Alkalilauge entsteht Silber(II)-oxyd.

Die Existenz der zweiwertigen Form des Silbers in diesen Verbindungen wird schließlich auch durch Isomorphismus bestätigt, der zwischen diesen Silber(II)-Salzen und analogen Kupfer(II)- und Cadmiumsalzen besteht und insbesondere durch Darstellung von Mischkrystallen der Verbindungen festgestellt wird.

Die sehr erhebliche Beständigkeit der bekannten, von F. Blau⁶⁾ entdeckten Ferrosalz-Verbindungen mit α, α' -Dipyridyl und *o*-Phenanthrolin ist in gleicher Weise durch die infolge der Ringbildung — und zwar einer solchen mit Nebervalenzen gegen Pyridin-Stickstoff-Atome — erreichten Stabilitäts-Erhöhung zu erklären. Bekanntlich sind Hexammin-, Pyridin- und auch Äthylendiamin⁷⁾-Verbindungen von Salzen des zweiwertigen Eisens, insbesondere gegen Wasser und Sauerstoff, recht empfindlich.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von *o*-Phenanthrolin.

Das *o*-Phenanthrolin wurde durch Anwendung der Skraupschen Chinolin-Synthese aus *o*-Phenylendiamin⁸⁾ dargestellt. Man verwendet 20 g *o*-Phenylendiamin, 110 g Glycerin, 52,5 g Arsensäure und 100 g konz. Schwefelsäure. Durch langsames Erwärmen und unter häufigem Umschütteln bringt man die Reaktion in Gang. Hat sie nachgelassen, so wird noch 2—3 Stdn. zum schwachen Sieden erwärmt und sodann mit mindestens dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Nach dem Filtrieren stumpft man mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion ab, worauf eine harzige Masse ausfällt, die sich beim Erkalten und Schütteln zusammenballt. Es wird dekantierend abgesaugt und das Harz, das wesentliche Anteile des *o*-Phenanthrolins enthält, mit heißem, schwach schwefelsaurem Wasser gründlich ausgelaugt.

Aus den vereinigten Filtraten wird alsdann mit konz. Sublimat-Lösung das Quecksilberchlorid-Doppelsalz der Base ausgefällt. Dasselbe wird nach dem Abnutschen in Wasser aufgeschlämmt und durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze zersetzt. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wird nach Versetzen mit Natronlauge gerade bis zur alkalischen Reaktion schließlich zur Trockne eingedampft. Die so erhaltene, noch einige Stunden bei ca. 140° vorgetrocknete, schwarze, zähe Masse wird

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ Pyridin-Verbindungen der Metallsalze übertreffen sogar — wie später noch eingehender begründet werden soll — analoge Äthylendiamin-Verbindungen (bei gleicher Zahl von Stickstoff-Nebervalenzen) an Stabilität; vergl. auch B. 61, 556 [1928].

⁸⁾ Für die Überlassung von *o*-Phenylendiamin sprechen wir der J.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Ludwigshafen, unsern verbindlichsten Dank aus.

schließlich im Säbelkolben der Vakuum-Destillation unterworfen. Die Base destilliert bei 230—240° (11 mm) als gelbes Öl über und wird zur Reinigung aus viel Wasser umkrystallisiert. Ausbeute bis zu 6 g. Schmelzpunkt des Monohydrats 102°.

Di-*o*-Phenanthrolin-Silber(II)-persulfat.

Versetzt man eine Silbernitrat-Lösung mit der doppelt molekularen Menge einer wäßrigen Lösung von *o*-Phenanthrolin, so entsteht ein farbloser, gallertiger Niederschlag. Auf Zusatz von Ammonium-persulfat⁹⁾ wird derselbe sehr rasch rotbraun und setzt sich nach einigem Stehen sehr fein krystallin ab. Man wäscht nach dem Absaugen mit kaltem Wasser nach und trocknet mit Alkohol und Äther, zuletzt im Exsiccator. Schokoladebraunes, sehr beständiges, wasser-unlösliches Pulver; unter dem Mikroskop unregelmäßige Krystalsplitter (Mikrolithen). Die Ausbeute ist quantitativ; es gelingt leicht, die letzten Reste der Base aus ihren wäßrigen Mutterlaugen (s. o.) durch Zusatz von Silbernitrat und Persulfat in Form dieser Verbindung niederzuschlagen.

0.5056 g Sbst.: 0.1102 g AgCl, 0.3510 g BaSO₄. — 4.129 mg Sbst.: 0.3047 ccm N (17°, 754 mm).

Ag₂O₈, 2 C₁₂H₈N₂. Ber. Ag 16.35, S 9.72, N 8.49. Gef. Ag 16.40, S 9.54, N 8.62.

Darstellung anderer Silber(II)-Salze.

Das genannte Silber(II)-Persulfat ist in kalter konz. Salpetersäure (64-proz.) sehr leicht und ohne Zersetzung mit dunkelbrauner Farbe löslich¹⁰⁾. Das Perchlorat gewinnt man aus dieser Lösung beim Versetzen mit einem Überschuß von wäßriger konz. Natriumperchlorat-Lösung. Längeres Stehenlassen des entstehenden Niederschlags in der stark salpetersauren Lösung ist zu vermeiden. Fein krystallines, rotbraunes Pulver, das beim trocknen Erhitzen unter äußerst lebhafter Rauch-Entwicklung und Bildung von Blausäure heftig verpufft.

0.2368 g Sbst.: 0.0508 g AgCl, 0.1010 g AgCl (Gesamtchlor).

Ag(ClO₄)₂, 2 C₁₂H₈N₂. Ber. Ag 16.18, Cl 10.64. Gef. Ag 16.15, Cl 10.55.

Zur Silber- und Chlor-Bestimmung wird die Substanz im Platintiegel durch Vermischen mit wasser-freiem Natriumcarbonat möglichst fein verteilt, hierauf wird zunächst sehr vorsichtig, schließlich bis zur völligen Verbrennung der organischen Substanz geglüht. Nach Auflösung in verd. Salpetersäure bleibt das Silber mit einem Teil (der Hälfte) des Cl als AgCl zurück, den Rest des Chlors bestimmt man mit AgNO₃ im Filtrat.

Das Chlorat wird in analoger Weise durch Umsetzung mit Kaliumchlorat dargestellt. Seine explosiven Eigenschaften übertreffen noch die des Perchlorats; gleichzeitig tritt beim Verpuffen auch geringster Spuren eine blendende Licht-Erscheinung auf.

0.1002 g Sbst.: 0.0226 g AgCl.

Ag(ClO₃)₂, 2 C₁₂H₈N₂. Ber. Ag 17.00. Gef. Ag 16.97.

⁹⁾ Die Verwendung von Ammonium-persulfat bietet infolge seiner viel größeren Löslichkeit in Wasser besondere Vorteile vor dem Kalium-Salz.

¹⁰⁾ Insbesondere ist das *o*-Phenanthrolin selbst gegen konz. Salpetersäure außerordentlich beständig.

Schließlich wird aus der salpetersauren Lösung des Persulfats mit Natriumsulfat das saure Sulfat, mit Ammoniumnitrat das Nitrat der komplexen Silber(II)-Base ausgefällt:

0.1770 g Subst.: 0.0384 g AgCl, 0.1216 g BaSO₄.

Ag(SO₄H)₂, 2 C₁₂H₈N₂. Ber. Ag 16.30, S 9.69. Gef. Ag 16.33, S 9.43.

0.2158 g Subst.: 0.0526 g AgCl.

Ag(NO₃)₂, 2 C₁₂H₈N₂. Ber. Ag 18.23. Gef. Ag 18.35.

Weitere Umsetzungen lassen sich mit Natriumphosphat, Ammoniumfluorid, Natriumbichromat u. a. bewerkstelligen. Häufig entstehen hierbei jedoch die gemischten Salze, wie insbesondere beim Fluorid festgestellt wurde. Besonders fluorreiche Salze zeichnen sich durch auffallend intensiv braune Farbe aus.

Bestimmung des Oxydationswertes der Verbindungen.

Zersetzung der Silber(II)-Salze infolge Reduktion bei gleichzeitigem Verschwinden der Farbe findet mit Wasserstoffsperoxyd statt; Ammoniak wird unter Stickstoff-Entwicklung oxydiert; Alkalihalogenide fallen unter Ausscheidung von Halogen das betr. Silber(I)-halogenid.

Zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wird die Oxydationswirkung auf Oxalsäure gemessen. Eine Rücktitration der überschüssigen Oxalsäure mit Permanganat¹¹⁾ verbietet sich infolge der oxydierenden Wirkung desselben auf das o-Phenanthrolin¹²⁾. Es wurde daher durch Absorption in Kalilauge das Kohlendioxyd gemessen, das bei der Reaktion einer bestimmten Menge des komplexen Silber(II)-perchlorats mit Oxalsäure (bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure) entsteht. Die Bestimmungen mit dem Perchlorat ergaben stets sehr genaue Werte:

0.5438 g Subst.: 0.0364 g CO₂.

Ber. aktiver Sauerstoff 1.20. Gef. aktiver Sauerstoff 1.22.

Ferner wurde die Menge Jod bestimmt, die mit Jodkalium durch das Silber(II)-perchlorat in Freiheit gesetzt wird:

0.2884 g Subst.: 4.25 ccm *n*₁₀-Na₂S₂O₃. — 0.2034 g Subst.: 3.10 ccm *n*₁₀-Na₂S₂O₃.

Ber. aktiver Sauerstoff 1.20. Gef. 1.18, 1.22.

Bestimmungen des Gehalts an aktivem Sauerstoff beim genannten Silber(II)-persulfat ergaben stets¹³⁾ zu niedrige Resultate, wenn man die Oxydationswirkung des zweiwertigen Silbers und des Persulfat-Restes berücksichtigt:

0.6042 g Subst.: 0.1106 g CO₂ (Oxalsäure-Methode).

Ber. aktiver Sauerstoff 3.63. Gef. 3.32.

0.1671 g Subst.: 6.90 ccm *n*₁₀-Na₂S₂O₃-Lsg.

Ber. aktiver Sauerstoff 3.63. Gef. 3.34.

Dies ist — bei gleichem Silber- und Schwefel-Gehalt (s. o., Bruttoformeln und Analysenresultate) — nur so zu erklären, daß das Silber(II)-„persulfat“ bereits einen Gehalt an saurem Sulfat besitzt, welches bei der Darstellung infolge Reduktion durch einwertiges Silber gebildet wird.

¹¹⁾ s. G. A. Barbieri, l. c.

¹²⁾ F. Blau, Monatsh. Chem. **19**, 668 [1898].

¹³⁾ Auch bei Verwendung reinsten Ammoniumpersulfats (Kahlbaum, „pro Analsi“) zur Darstellung des Silber(II)-Salzes.

Möglicherweise sind außerdem Persulfat und saures Sulfat miteinander isomorph¹⁴⁾, und es erfolgt somit Bildung von Mischkrystallen. Eine Bestätigung für diese Vermutung sehen wir darin, daß auch umgekehrt das durch Umsetzung aus dem Persulfat dargestellte „saure Sulfat“ mitunter einen Gehalt an Persulfat aufweist, wie aus dem hier etwas zu hohen Oxydationswert zu schließen ist:

0.1134 g Subst.: 1.90 ccm $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

Ber. aktiver Sauerstoff (für saures Sulfat) 1.20. Gef. 1.35.

Darstellung von Mischkrystallen von Silber(II)-, Kupfer(II)- und Cadmium-Salzen.

Zu der gemeinsamen Lösung der Nitrats von Silber und Kupfer fügt man soviel *o*-Phenanthrolin, daß auf je 1 Mol. des betr. Salzes mindestens 2 Mol. der Base kommen. Nach Versetzen mit Persulfat erhält man einheitliche, mikrokrystalline Niederschläge. Ihre Farbe ist heller als die des reinen Silber(II)-persulfats und wird bei zunehmendem Gehalt an Kupfer schließlich grün. Infolge der Schwerlöslichkeit des komplexen Silber(II)-persulfats überwiegt der Silbergehalt der erhaltenen Mischkrystalle, wenn man von äquimolekularen Mengen beider Nitrats ausgeht.

Die Analyse eines Präparats ergab das folgende Resultat:

0.2532 g Subst.: 0.0224 g AgCl, 0.0145 g Cu (elektrolyt.), 0.1814 g BaSO₄. — Ag 6.65%, Cu 5.73%, S 9.84%.

Hiernach verhalten sich Ag:Cu = 1:1.46; Ag:S = 1:4.98; (Ag + Cu):S = 1:2.02.

In gleicher Weise lassen sich Mischkrystalle der analogen Silber(II)- und Cadmium-Salze darstellen. Da die Cadmiumsalze farblos sind, erscheinen diese Mischkrystalle mit zunehmendem Cadmiumgehalt immer heller, schließlich nur noch schwach gelb.

335. Sterling B. Hendricks und Werner H. Albrecht: Röntgenographische und chemische Untersuchungen an einigen Oxyden des Eisens und Kobalts.

(Eingegangen am 21. August 1928.)

Vor einiger Zeit zeigten Welo und Baudisch¹⁾, daß unter gewissen Bedingungen ein ferromagnetisches Eisen(III)-oxyd durch Oxydation von Fe₃O₄ (Magnetit) dargestellt werden kann. Aus den Röntgen-Diagrammen beider Oxyde ergab sich, daß beide kubisch krystallisieren, also dasselbe Krystallgitter haben. Beim Erhitzen des kubischen, ferromagnetischen Eisen(III)-oxyds auf ca. 550° erhält man das gewöhnliche Oxyd, welches rhomboedrisch krystallisiert und paramagnetisch ist.

Auf Grund dieser Untersuchungen wurden das analoge System CoO, Fe₂O₃ und das daraus durch Oxydation gewonnene Co₂O₃, 2 Fe₂O₃ röntgenographisch untersucht und einige magnetische Messungen gemacht. In die Untersuchung

¹⁴⁾ vergl. auch E. Wilke-Dörfurt und G. Balz, Ztschr. anorgan. Chem. **159**, 217 [1926].

¹⁾ L. A. Welo and O. Baudisch, Journ. biol. Chem. **64**, 753 [1925], **65**, 215 [1925].