

80 g Substanz wurden auf diese Weise nur 0.6 g orange gefärbten, pulverigen, nach Chinolin stark riechenden Destillates erhalten; es wurde in Benzol gelöst, abfiltriert und auf kleines Volumen eingedampft. Es schied sich ein dunkelrotes, metallglänzendes, mikrokristallinisches Pulver aus, welches, aus Benzol umgelöst, bei 379° (korr.) unter Zersetzung schmolz.

0.0985 g Sbst.: 0.3056 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1035 g Sbst.: 9.0 cem N (16.5°, 726 mm).

C₂₀H₁₄N₂. Ber. C 85.07, H 5.00, N 9.93.

Gef. » 84.61, » 5.18, » 9.65.

Die Substanz löst sich in heißem Alkohol mit rötlichgelber Farbe und starker grünlich-gelber Fluorescenz. Die Essigsäure löst sie leicht mit violetter Farbe auf. Aus alkoholischen Lösungen fällt die Salzsäure violettblaues Chlorhydrat aus. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist ebenfalls violettblau gefärbt. Konzentrierte Salpetersäure, Chromsäure u. dergl. üben keine Oxydationswirkung auf die neue Base aus. Die eingedampften Mutterlaugen liefern noch äußerst kleine Mengen einer braunoliv gefärbten, basischen Substanz, die, aus Benzol umgelöst, über 450° schmilzt. Säuren führen sie in intensiv grün gefärbte Salze über.

Lemberg, Labor. für org.-chem. Technologie an der k. k. Technischen Hochschule.

Die Kriegereignisse 1914/17 verhinderten mich, das noch im Sommer 1914 vorbereitete Manuskript an die Redaktion der »Berichte« in geeigneter Zeit einzusenden. Aus diesen Gründen ist die Publikation um mehr als 3 Jahre verspätet, dagegen ist die gleichlautende polnische Publikation in dem »Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau« noch im Juli 1914 veröffentlicht worden.

74. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebervalenzen.

XIX. Ammoniakate des Silbers.

(Eingegangen am 22. Januar 1918.)

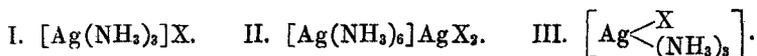
In den vorhergehenden Abhandlungen über die Natur der Nebervalenzen¹⁾ wurden fast ausschließlich Nebervalenzverbindungen mehrwertiger Elemente untersucht, weil bei diesen das Vergleichsmaterial bedeutend größer ist als bei den einwertigen. Nachdem nun aber für die weitere Betrachtung schon gewisse Grundlagen gewonnen wor-

¹⁾ XVIII. Mitteilung: B. 51, 644 [1918].

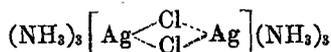
den sind, erscheint die Untersuchung von Nebenvalenzverbindungen einwertiger Elemente erfolgversprechend, weil naturgemäß bei ihnen viele Verhältnisse einfacher liegen als bei den mehrwertigen. Da ja auch der negative Rest auf die Bindungsfestigkeit des Neutralteils am Metall bedeutenden Einfluß hat, so ist die Erforschung der Stabilitätsverhältnisse naturgemäß komplizierter, wenn, wie bei den Salzen mehrwertiger Metalle, mehrere negative Reste mit dem Metallatom verbunden sind, als wenn dies nur von einem einzigen beeinflußt wird.

Geeignetes Versuchsmaterial bieten die Ammoniakate der Silbersalze. Sie sind auch schon häufig auf ihren komplexen Charakter und ihre Stabilität untersucht worden¹⁾, soweit aber diese Untersuchungen bei Gegenwart von Lösungsmitteln ausgeführt wurden, haben sie wegen der hierdurch eintretenden Komplikationen nur beschränkten Wert. Im Folgenden wird der Ammoniakdruck der trocknen Verbindungen als Maß ihrer Beständigkeit verwertet.

Dabei ergibt sich zuerst ein Rückschluß auf die Konstitution dieser Ammoniakate. Da sich maximal drei Ammoniakmoleküle an ein Silberatom anzulagern vermögen, so kommt für die mit Ammoniak gesättigten Salze eine der drei folgenden Formulierungen in Betracht, indem eine anionische Bindung des Ammoniaks von vornherein auszuschließen ist:



Formel I und II haben gemeinsam, daß in ihnen das Ammoniak dem positiven Molekülteil angehört. Formel III repräsentiert dagegen auch eine nähere Bindung des Säurerestes mit dem Silber und gewissermaßen eine räumliche Gleichstellung der Ammoniakmoleküle mit dem Säurerest. In den vorhergehenden Abhandlungen ist nun gezeigt worden, daß in Verbindungen, wie sie durch Formel I und II dargestellt werden, die Beständigkeit in der Reihenfolge Chlorid-Bromid-Jodid ansteigt. Bei den Silberverbindungen ist die Beständigkeitsreihenfolge aber die umgekehrte. Unter der Voraussetzung, daß die Verhältnisse bei den Verbindungen einwertiger Metalle nicht anders liegen als bei denen mehrwertiger, sind die ersten beiden Formulierungen auszuschließen, während Formel III mit den Beständigkeitsverhältnissen im Einklang steht²⁾. An ihre Stelle kann vielleicht mit Vorteil die polymere Formulierung:

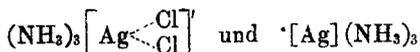


gesetzt werden, in der das Ammoniak teilweise als kationisch, teil-

¹⁾ Vergl. die Handbücher.

²⁾ B. 48, 628 [1915].

weise als anionisch gebunden angesehen werden kann, wenn man eine Zweiteilung des Moleküls nach:



vollzieht.

Diese Formulierung bezieht sich natürlich nur auf die Verbindungen im festen Zustande. Sie soll nicht ausschließen, daß bei der Lösung die Anlagerungs- zur Einlagerungsverbindung wird, die dann Chlorionen abzusoziiieren vermag¹⁾.

Für die vorliegende Untersuchung kommen nur diejenigen Ammoniakate in Betracht, die das Maximum von Ammoniak angelagert haben, das sind also die Triammine. Von diesen Ammoniakaten wurde die Tension der Chlorid-, Bromid- und Nitrat-Verbindung schon von früheren Forschern bestimmt, eine Kontrolle dieser Tensionsmessungen bestätigte die vorliegenden Resultate ziemlich gut. Im Folgenden finden sich nun noch Messungen an allen übrigen Silbertriamminen, und das Resultat dieser Messungen ergibt sich aus folgender Übersicht. Es besitzen Atmosphärendruck die Triammine von:

| | | | | | |
|--------------------|-------|--------------------|------|--------------------|-------|
| | bei | | bei | | bei |
| AgCl | 17.7° | AgBr | 3.7° | AgMnO ₄ | 12° |
| AgClO ₃ | 65.5° | AgBrO ₃ | 1° | AgNO ₃ | 63° |
| AgClO ₄ | 79.5° | | | AgNO ₃ | 69.3° |

Die Haftfestigkeit des Ammoniaks nimmt also vom Chlorid zum Jodid ab, indem letzteres überhaupt kein Triammin mehr bildet. Die gleiche Reihenfolge herrscht in der Reihe Chlorat-Bromat-Jodat; auch das Jodat gibt kein Triammin mehr. Ebenso herrscht sie in der Reihe Perchlorat-Perjodat, wo nur das erste Salz noch ein Triammin ergibt. — In der Reihe Chlorid-Chlorat-Perchlorat steigt die Haftfestigkeit mit steigendem Sauerstoffgehalt, in der Reihe der brom- und der stickstoffhaltigen Salze haben wir dagegen umgekehrtes Verhalten.

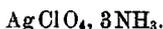
Über den Zusammenhang zwischen der Haftfestigkeit des Ammoniaks und den anderen Eigenschaften der Verbindungen soll erst

¹⁾ Bei der Betrachtung der Verbindungen in kristallisiertem Zustande ist zu berücksichtigen, daß auch bei Salzen einwertiger Metalle sich das Metallatom nicht nur mit einem, sondern mit viel mehr Säureresten, z. B. mit sechs, direkt verbunden hat. Vergl. hierzu P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 92, 376 [1915]. Es steht zwar frei, sich aus dem Krystall ein »Molekül« herausgeschnitten zu denken, man berücksichtigt aber dann nicht die Affinitätskräfte, die dies »Krystallmolekül« seinen Nachbarmolekülen zuwendet. Ist der Bau des Krystalles völlig symmetrisch, so werden sich die hierdurch verursachten Fehler aufheben, andernfalls werden sie mehr oder weniger stark ins Gewicht fallen.

gesprochen werden, wenn auch noch für andere einwertige Elemente das Material gesammelt ist. Ich glaube aber schon heute sagen zu dürfen, daß auch hier der Einfluß der räumlichen Verhältnisse auf die Hafffestigkeit bedeutend ist.

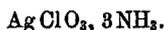
Versuche.

In präparativer Hinsicht konnten die Resultate einer kürzlich erschienenen Untersuchung von Bruni und Levi¹⁾ durchaus bestätigt werden, auch dort, wo es den Autoren nicht gelang, zur Triamminstufe zu kommen. Im Folgenden seien nur die von mir aufgenommenen Tensionsmessungen der verschiedenen Verbindungen wiedergegeben. Bei der Mehrzahl dieser Silbersalze erfolgte die Druckeinstellung ungemein schnell, ganz in Übereinstimmung mit der früher²⁾ ausführlicher besprochenen Tatsache, daß die Einstellungsgeschwindigkeit von der räumlichen Einfachheit des Moleküls, also auch von der Wertigkeit des Zentralatoms, abhängt.



Die Verbindung ergab zuerst eine flache Kurve, die bei 0° einen Druck von 70 mm und bei 71° einen solchen von 653 mm aufwies. Nach Entfernung von sehr wenig Ammoniak aus der Substanz stellte sich die folgende Kurve her, die auch nach weiterem Absaugen von Ammoniak völlig unverändert wiedererhalten wurde:

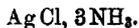
| | | | | | | | |
|--------|----|-----|------|-----|-----|------|---------|
| Temp.: | 9 | 42 | 59.5 | 71 | 77 | 78.3 | 79° |
| Druck: | 32 | 159 | 336 | 535 | 681 | 718 | 730 mm. |



Auch hier trat zuerst eine etwas flachere Kurve auf, die bei 0° 30 mm und bei 48° 370 mm anzeigte. Nach dem Absaugen wurden dann folgende Punkte erhalten:

| | | | |
|--------|----|-----|---------|
| Temp.: | 11 | 46 | 51.5° |
| Druck: | 9 | 325 | 425 mm. |

Diese stellten sich auch bei weiterem Absaugen wieder ein und lassen durch Extrapolation die Temperatur 65.5° für Atmosphärendruck erkennen. Eine Messung bei höherer Temperatur war wegen der Explosionsgefahr bei Chlorat-Ammoniak³⁾ nicht angezeigt, zumal die Messungen mit nicht zu kleinen Substanzmengen ausgeführt werden müssen.



Für diese Verbindung fand zuletzt Horn⁴⁾ die Dissoziationstemperatur 19.4°. Meine Messung ergab einen etwas niedrigeren Wert. Die Drucke stellten sich auch nach starkem Absaugen unverändert wieder her.

| | | | | | |
|--------|-----|-----|-----|-----|---------|
| Temp.: | -20 | 0 | 9 | 16 | 17.3° |
| Druck: | 64 | 257 | 442 | 665 | 736 mm. |

¹⁾ G. 46, II 17 [1916].

²⁾ F. Ephraim und P. Wagner, B. 50, 1092 [1917].

³⁾ F. Ephraim und A. Jahnsen, B. 48, 41 [1915].

⁴⁾ Am. 37, 619 [1907].

Auf die Messung des Triammin-bromids wurde verzichtet, da die in der Literatur bereits vorliegenden verschiedenen Werte genügende Übereinstimmung zeigen.

$$\text{AgBrO}_3, 3\text{NH}_3.$$

| | | | | |
|--------|-----|-----|-----|---------|
| Temp.: | -21 | -6 | 0 | 1.5° |
| Druck: | 210 | 503 | 720 | 800 mm. |

Nach Absaugen von Ammoniak stellten sich die Drucke unverändert wieder her.

$$\text{AgNO}_3, 3\text{NH}_3.$$

| | | | | | | | | |
|--------|-----|----|----|-----|-----|-----|------|---------|
| Temp.: | -20 | 0 | 18 | 36 | 46 | 57 | 65.5 | 68° |
| Druck: | 14 | 31 | 78 | 191 | 295 | 458 | 650 | 716 mm. |

Auch hier wurde die Tension durch Absaugen von Ammoniak nicht verändert.

$$\text{AgNO}_3, 3\text{NH}_3.$$

| | | | | | | | | |
|--------|----|----|-----|-----|------|------|------|---------|
| Temp.: | 0 | 10 | 20 | 31 | 40.5 | 50.5 | 58.5 | 63° |
| Druck: | 28 | 54 | 100 | 180 | 284 | 452 | 642 | 772 mm. |

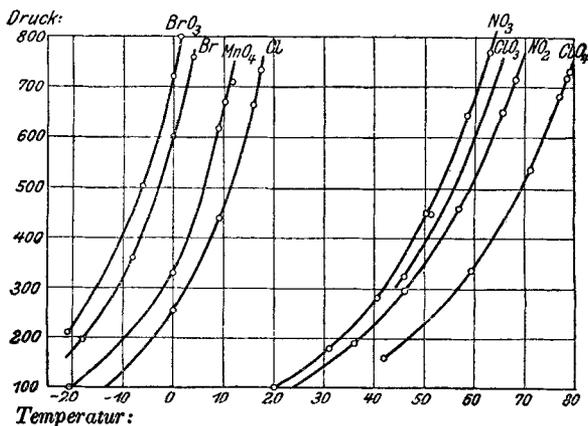
Groisier und Joannis¹⁾ hatten in guter Übereinstimmung hiermit den Wert für Atmosphärendruck zu 63° gefunden.

$$\text{AgMnO}_4, 3\text{NH}_3.$$

| | | | | | |
|--------|-----|-----|-----|-----|---------|
| Temp.: | -21 | 0 | 9 | 10 | 12° |
| Druck: | 97 | 330 | 617 | 670 | 710 mm. |

Die Drucke stellten sich hier wesentlich langsamer ein als bei den anderen Verbindungen, offenbar infolge von Bildung fester Lösungen. Dementsprechend sank auch der Druck beim Absaugen von Ammoniak jedesmalig. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache dürfte der Atmosphärendruck von ganz reiner Substanz bei 12° erreicht sein.

Tension der Triammin-Silbersalze.



Die beifolgende Kurventafel gibt ein Bild der Tensionskurven sämtlicher Silber-triammin-salze.

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität.

¹⁾ C. r. 118, 1149.