

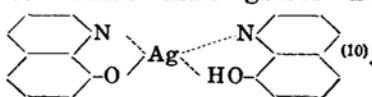
DI-8-OXYCHINOLIN-INNERKOMPLEXSALZ DES ZWEIWERTIGEN SILBERS⁽¹⁾.

Von Yuichi NAKATSUKA.

Eingegangen am 4. November 1935. Ausgegeben am 28. Februar 1936.

Wir kennen bisher noch recht wenige Salze von zweiseitigem Silber. Man findet in der Literatur etwa folgende: Tetrapyridinsilber(II)-persulfat⁽²⁾ und -nitrat⁽³⁾; Di-*o*-phenanthrolin-silber(II)-persulfat, -chlorat, -perchlorat, -nitrat und -hydrosulfat⁽⁴⁾; Di-*a,a'*-dipyridylsilber(II)-persulfat, -hydrosulfat, -perchlorat und -nitrat⁽⁵⁾; Tri-*a,a'*-dipyridylsilber(II)-nitrat, -chlorat und -perchlorat⁽⁶⁾; Penta-*a,a'*-dipyridyldisilber(II)-persulfat⁽⁶⁾; Picolinsaures Silber(II)⁽⁷⁾; Chinolinsaures Silber(II)⁽⁸⁾; Silber(II)-fluorid⁽⁹⁾. Ausgenommen von Silber(II)-fluorid, das direkt aus den Bestandteilen dargestellt wurde, wurden alle anderen Salze durch anodische Oxydation bzw. durch Oxydation mittels Persulfates gewonnen.

Mir gelang es nun, das Di-8-oxychinolinsilber(II) auf ganz anderem Wege, d.h. ohne Gebrauch von besonderem Oxydationsmittel darzustellen, worüber in der vorliegenden Arbeit ebenso wie über die entsprechenden Silber(I)- und Kupfer(II)-verbindungen berichtet wird.

Fügt man zu einer abgekühlten Silberacetatlösung eine alkoholische Lösung von 8-Oxychinolin, so erhält man gelbes Di-8-oxychinolinsilber(I) von der Formel  Falls die Silberacetatlösung dagegen heiss ist, so scheiden sich grüne Kristalle

(1) Vorgetragen am 5. April 1935 auf der Hauptversammlung der Japanischen Chemischen Gesellschaft.

(2) G. A. Barbieri, *Gazz. chim. ital.* **42** II (1912), 7.

(3) G. A. Barbieri, *Ber.*, **60** (1927), 2424.

(4) W. Hieber u. F. Mühlbauer, *Ber.*, **61** (1928), 2149.

(5) G. T. Morgan u. F. H. Burstell, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2594; G. A. Barbieri, *Atti accad. Lincei*, [6], **16** (1932), 44.

(6) G. T. Morgan u. F. H. Burstell, a.a.O.

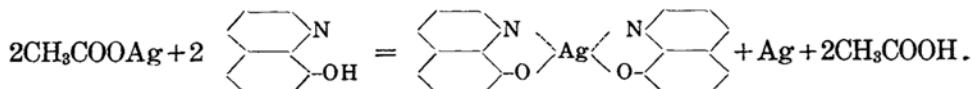
(7) G. A. Barbieri, *Atti accad. Lincei*, [6], **17** (1933), 1078.

(8) A. Burada, *Ann. Sci. Univ. Jassy*, **20** (1934), 71.

(9) O. Ruff u. M. Giese, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **219** (1934), 143.

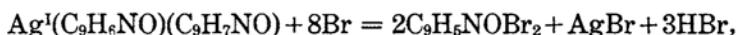
(10) Der räumliche Bau dieses Salzes wurde neulich als tetraedrisch festgestellt: Fr. Hein u. H. Regler, *Naturwiss.*, **23** (1935), 320.

von Di-8-oxychinolinat des zweiwertigen Silbers zusammen mit metallischem Silber nach folgender Gleichung ab:



Wie die Gleichung zeigt, oxydiert das eine von zwei einwertigen Silberatomen das andere zum zweiwertigen Zustand, und anderseits scheidet sich dieses selbst in metallischem Silber aus. Behandelt man das Komplexsalz-Silber-Gemisch mit Pyridin und lässt die pyridinische Lösung eindunsten, so kristallisiert das Salz mit einem Mol Pyridin rein aus.

8-Oxychinolin lässt sich, wie allgemein bekannt, sehr leicht bromometrisch titrieren⁽¹¹⁾, wobei ein Mol desselben vier Atomen Brom entspricht. Dementsprechend verbraucht ein Mol Di-8-oxychinolinsilber (I) acht Atome Brom in einer Säurelösung, damit es völlig bromiert wird⁽¹²⁾. In gleicher Weise bei Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure behandelt, oxydiert Di-8-oxychinolinsilber (II) dagegen Bromwasserstoff, indem ein Atom Brom pro Mol Salz frei wird. Daher verbraucht in diesem Falle ein Mol des Salzes ein Atom Brom weniger als die entsprechende Silber (I)-verbindung, wie folgende Gleichungen zeigen:



Aus diesem Grunde kann man also sehr leicht beweisen, dass das Silber im zweiwertigen Zustand existiert.

Di-8-oxychinolinkupfer (II) kristallisiert aus Pyridin auch mit einem Mol Pyridin. Di-8-oxychinolinat des einwertigen Silbers bildet ebenfalls ein 1 Mol Pyridin enthaltendes Solvat. Diese drei pyridinhaltigen Salze haben überdies dieselbe säulenförmige Kristallgestalt.

Experimenteller Teil.

Di-8-oxychinolinsilber (I). Man löst 0.6 g. Silberacetat in 150 c.c. heißem Wasser. Nach Zusatz von etwas Natriumacetat fügt man in der Eiskälte unter Umrühren 20 c.c. Alkohol hinzu, der 1 g. 8-Oxychinolin gelöst enthält. Gelbe feine Säulen kristallisieren aus, die abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Ausbeute fast quantitativ. Löslich in Pyridin und Chloroform, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser. (Gefunden: Ag, 27.31; N, 7.04. Berechnet für $\text{Ag}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})$: Ag, 27.17; N, 7.06%).

(11) R. Berg, *Pharm. Ztg.*, **71** (1926), 1542.

(12) Vgl. R. Berg, *J. prakt. Chem.*, **115** (1927), 1780.

Nach dem Eintragen des Salzes in eine salzaure Bromkaliumlösung, titriert man es mit Kaliumbromatlösung nach der bromometrischen Methode von Berg⁽¹²⁾. Als Indikator wird aber eine alkoholische Methylrotlösung nach Kolthoff verwendet. 0.0864 g. Subst. verbrauchten 17.48 c.c. N/10. Brom (Ber. 17.41 c.c.).

Trägt man das Salz in wenig Pyridin ein, so löst es sich zunächst, aber bald danach fällt das Salz mit einem Mol Pyridin in gelben Säulen aus. (Gefunden: Ag, 22.80; N, 8.88. Berechnet für $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$: Ag, 22.66; N, 8.83%).

Di-8-oxychinolinsilber (II). Die Darstellungsvorschrift ist wie beim Silber(I)-salze. Man löst jedoch etwas mehr als 1.2 g. Silberacetat in 200 c.c. heissem Wasser, und beim Zusatz von alkoholischem 8-Oxychinolin wird die Acetatlösung etwa auf 60° gehalten. Zuerst fällt Di-8-oxychinolinat des einwertigen Silbers aus, dessen Silber aber sogleich zum zweiwertigen Zustand oxydiert wird. Das dabei entstandene metallische Silber scheidet sich teilweise mit dem Salze gemischt und teilweise auch als Silberspiegel an der Gefäßwand aus. Das Salz bildet grasgrüne viereckige Tafeln.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Komplexsalzes und der Zweiwertigkeit des Silbers desselben wurde mit einem gut zerriebenen und möglichst einheitlich zusammengeführten Komplexsalz-Silber-Gemisch zuerst die Stickstoffbestimmung durchgeführt. (Gefunden: N, 5.75%). Wenn das Komplexsalz kein Kristallwasser hat, so sollte das Gemisch von der Zusammensetzung Silber 18.72% + Komplexsalz 81.28% denselben Stickstoff- und 40.86%igen Silbergehalt ergeben. Analysenergebnisse mit derselben Probe waren folgende: Ag, 40.90%; 0.0677 g. Gemisch verbrauchten 9.80 c.c. N/10 Brom. Berechnet aus dem Stickstoffgehalt für das genommene Gemisch: 9.73 c.c. Die Analysen stimmen also mit den berechneten Werten gut überein, und daraus kann man mit Sicherheit schliessen, dass das Komplexsalz kristallwasserfrei ist und das Silber in zweiwertiger Form vorliegt.

Das Salz löst sich nicht in Wasser, ist aber löslich in Pyridin und in Chloroform. Um das Salz vom beigemengten metallischen Silber zu trennen, schüttelt man das Gemisch gut mit Pyridin. Nach dem Abfiltrieren des metallischen Silbers lässt man die pyridinische Lösung im Vakuum eindunsten, wobei das Komplexsalz in grasgrünen Säulen auskristallisiert. (Gefunden: Ag, 22.98, 22.66; N, 8.85. Berechnet für $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$: Ag, 22.71; N, 8.85%) Bromometrie wurde wie beim entsprechenden Silber(I)-salz durchgeführt. 0.0994 g. Subst. verbrauchten 14.60 c.c. N/10 Brom. (Berechnet: 14.64 c.c.).

Di-8-oxychinolinkupfer (II)⁽¹³⁾. Fällt man eine natriumacetathaltige Kupferacetatlösung mit einer alkoholischen Lösung von 8-Oxychinolin, so scheidet sich Di-8-oxychinolinkupfer in einem blassgrünen Kristallpulver ab. Das Salz hat zwei Mol Kristallwasser (Salz I). (Gefunden: Cu, 16.77, 16.25; N, 7.26; H₂O, 9.40. Berechnet für $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Cu, 16.40; N, 7.23; H₂O, 9.29%). 0.1015 g. Subst. verbrauchten 18.16 c.c. N/10 Brom. (Berechnet: 18.32 c.c.) Fällt man dagegen in der Siedehitze, so erhält man gelbgrüne Nadeln. Dieses Salz enthält ein halbes Mol Wasser (Salz II). (Gefunden: Cu, 17.50; H₂O, 2.0, 3.0. Berechnet für $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2]\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: Cu, 17.63; H₂O, 2.50%).

(13) Bisher wurde nur das Salz als kristallwasserfrei beschrieben: Zd. H. Skraup, *Monatsh.*, **3** (1882), 541; G. Bargellini u. I. Bellucci, *Gazz. chim. ital.*, **53** (1923), 605.

Trägt man eines der beiden Salze I und II in wenig Pyridin ein, so fällt das Salz kristallwasserfrei als braungrüne secksseitige Tafeln (Salz III). (Gefunden: Cu, 17.86; N, 8.02. Berechnet für $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2$: Cu, 18.08; N, 7.97%.) Wenn man dagegen viel Pyridin verwendet, so löst sich das zuerst ausgeschiedene Salz wieder. Aus dieser Lösung erhält man beim Eindunsten grasgrüne Säulen, die ein Mol Pyridin pro Mol Salz enthalten (Salz IV). Dieses Salz verliert ziemlich schnell seinen Pyridingehalt. (Gefunden: Cu, 14.91; N, 9.71; Pyridin, 19.72. Berechnet für $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: Cu, 14.76; N, 9.76; Pyridin, 18.35%.)

Herrn S. Murayama spreche ich hier meinen herzlichen Dank für seine Hilfe aus.

*Chemisches Laboratorium
der Universität zu Taihoku.*
