

185. H. Ley und K. Schaefer: Ueber Silbersalze von Säureamiden und Säureimiden. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. März 1906.)

Wie in verschiedenen Arbeiten¹⁾ gezeigt wurde, ist die ausserordentlich geringe Quecksilberionen-Concentration in den Lösungen der Mercurisäure-Amide und -Imide am einfachsten durch die Annahme einer Metall Stickstoff-Bindung zu erklären. Schon in einer früheren Mittheilung²⁾ wurde die Frage aufgeworfen, ob etwa auch den Silbersalzen der Säure-Amide und -Imide ähnliche Eigenschaften, wie sie den Quecksilbersalzen eigen sind — so besonders geringe Metallionen-Concentration —, zukämen; bei einer gewissen Aehnlichkeit beider Metalle in elektrochemischer Hinsicht war die angedeutete Fragestellung berechtigt. Wir theilen heute die eingehendere Untersuchung des Silbersalzes eines typischen Säureimids, des

Silber-succinimids,

mit; die Untersuchung der Leitfähigkeit dieses Salzes, sowie die Messung der Silberionen-Concentration auf elektromotorischem Wege haben unzweifelhaft erwiesen, dass eine im Vergleich zu anderen Silbersalzen abnorm schwach dissociirte Verbindung vorliegt; im Anschluss hieran wurde auch Silbernitrit untersucht und der Versuch gemacht, die Constitution dieser Salze plausibel zu machen.

Das schon von Gerhard und Laurent³⁾ erhaltene Salz wird am besten in folgender Weise dargestellt: Bei gewöhnlicher Temperatur wird in eine 1 Mol Silbernitrat und $1\frac{1}{4}$ Mole Succinimid enthaltende (ca. $\frac{1}{2}$ -n.) Lösung 1 Mol Natronlauge tropfenweise eingetragen. Es entsteht im ersten Augenblicke ein dunkel gefärbter Niederschlag, der aber bald rein weiss wird; ein Ueberschuss von Natronlauge ist zu vermeiden. Das Salz wird aus heissem Wasser mit geringem Zusatz von Succinimid umkrystallisirt; in reinem Wasser macht sich in der Wärme geringe Hydrolyse bemerkbar, und man erhält kein rein weisses Präparat. Die Bildung des Salzes erfolgt auch durch Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd in eine warme, gesättigte Succinimidlösung. Diese Darstellung ist weniger ergiebig,

¹⁾ Diese Berichte 32, 1358 [1899]; 35, 1311 [1902]; Zeitschr. für physikal. Chem. 42, 690.

²⁾ Diese Berichte 35, 1316 [1902].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 71, vergl. Landsberg, Ann. d. Chem. 215, 207.

doch bietet sie den Vortheil, dass ein von Natron völlig freies Präparat erhalten wird. Da jedoch die Leitfähigkeit beider Präparate gleich war, wurde die erste Darstellungsmethode vorgezogen.

Silbersuccinimid zeigt in wässriger Lösung die Reactionen des Silberions, und zwar sowohl mit Hydroxyl- als auch mit Chlorionen. Auffallender Weise ist den Lösungen des Silbersalzes, genau wie denen des Quecksilbersuccinimids, stets schwach alkalische Reaction gegen Lackmus eigen, die nicht von Verunreinigungen herrühren kann, denn unsere durch wiederholtes Umkrystallisiren peinlichst gereinigten Präparate zeigten die Alkalescentz stets auf's deutlichste.

Um über die Dissociationsverhältnisse dieses Salzes Aufschluss zu erhalten, haben wir zunächst die

Leitfähigkeit des Silber-succinimids

ermittelt. Die in der folgenden Tabelle angegebenen Werthe beziehen sich auf 25° und reciproke Ohm (Leitf. des Wassers 1.5×10^{-6} nicht abgezogen).

ν	32	64	128	256	512	1024
\mathcal{A}	24.6	27.7	29.4	31.0	33.1	36.1.

Die Leitfähigkeit des Salzes zeigt, dass die Dissociation viel geringer ist, als diejenige von Silbersalzen eindeutig bestimmter Constitution, wie Silberacetat. Wird die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions $(C_4H_4O_2N)'$ zu 40 angenommen¹⁾, so berechnet sich unter der Annahme, dass nur Ag^- und $(C_4H_4O_2N)'$ -Ionen vorhanden sind, für die Lösung $\nu = 64$ der Dissociationsgrad des Salzes zu 0.26; während für Silberacetat der analoge Werth etwa 0.88 ist; die Leitfähigkeit des Silberacetats beträgt für $\nu = 64$ $\mathcal{A} = 88.2$.

Der Verlauf der Werthe für die Leitfähigkeit des Silbersuccinimids erinnert an denjenigen hydrolytisch gespaltenen, aus schwachen Säuren und schwachen Basen gebildeter Salze. Folgende Messungen zeigen jedoch — was übrigens auch aus dem Verhalten des Salzes hervorgeht —, dass nennenswerthe Hydrolyse nicht vorliegen kann:

Leitfähigkeit gleicher Volumina:

$\frac{n}{32}$ -Silbersuccinimid	+	$\frac{n}{8}$ -Succinimid	:	$A_{64} = 27.6$,			
$\frac{n}{32}$ -		»	+	$\frac{n}{64}$ -	»	:	$A_{64} = 27.7$.

Der geringe Rückgang der Leitfähigkeit — die Eigenleitfähigkeit des Imids ist unter diesen Umständen zu vernachlässigen — erklärt sich wohl genügend durch vergrößerte innere Reibung bei dem beträchtlichen Zusatz des Succinimids.

Für die bei 25° gesättigte Lösung von Silbersuccinimid, für welche $\nu = 30.2$ ist, wurde $\mathcal{A}_\nu = 21.2$ gefunden, woraus sich die Silberionen-

¹⁾ Der Werth ist höchst wahrscheinlich um einige Einheiten zu hoch.

Concentration unter den gemachten Annahmen zu 7.7×10^{-3} berechnet.

Im Anschluss hieran haben wir Versuche angestellt, die Ag-Ionenconcentration auf elektrometrischem Wege zu ermitteln. Es wurden die E. M. K. der Elektrode: Ag | gesättigte Lösung von $\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ ¹⁾ gegen die AgCl- und AgNO_3 -Elektrode gemessen, und zwar ergaben verschiedene Ketten bei 25° folgende Werthe:

1. Ag | gesättigte Lösung von $\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ | 0.05-n. KNO_3 | 0.05-n. KClAgCl | Ag = 0.353 Volt,
2. Ag | gesättigte Lösung von $\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ | 0.05-n. KNO_3 | 0.1-n. AgNO_3 | Ag = 0.075 Volt,
3. Ag | gesättigte Lösung von $\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ in 0.5-n. KNO_3 | 0.5-n. KNO_3 | KCl 0.05-n. in 0.5-n. KNO_3 AgCl | Ag = 0.357 Volt.

Es wurden stets mehrere Ketten hergestellt; die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerthe dar. Zu diesen Versuchen wurde ein sehr sorgfältig gereinigtes Präparat benutzt. Circa 100 g des gefällten rohen Salzes wurden dreimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Als Silberelektroden kamen spiralig gewundene Silberbleche aus chemisch reinem Silber (Merck) in Anwendung, welche kurz vor dem Versuch in einer 1-proc. Kaliumsilbercyanidlösung bei äusserst niedrigen Stromdichten versilbert waren. Die Silberspiralen waren in den Elektrodengefässen geeigneter Form vollständig von festem Silbersuccinimid umgeben. Die Ketten stellten sich in der Regel erst nach mehreren Stunden ein, und zwar wurde in der Regel beobachtet, dass die direct nach dem Aufbau der Kette erhaltenen Werthe im Falle 1 und 3 um mehrere Millivolt höher, im Falle 2 um ebenso viel niedriger waren. In einigen Fällen konnten keine constanten Einstellungen beobachtet werden, was in einer an der Elektrode rasch fortschreitenden Zersetzung eines weniger reinen Präparates seinen Grund haben dürfte, wie sich denn bei längerem Aufbewahren auch die Lösungen der reinen Salze zersetzen.

Aus der E. M. K.²⁾ der unter 1. beschriebenen Kette berechnet sich die Ag-Ionenconcentration c nach der Formel von Nernst: $0.353 = 0.059 \log \frac{c}{c_1}$ zu 3.9×10^{-3} ; c_1 wurde zu 4.1×10^{-3} angenommen. Für die Kette 2 berechnet sich $c = 4.3 \times 10^{-3}$. Die Ag-Concentration im AgNO_3 wurde = 0.082 gesetzt.

Die dritte Kette, welche zu einem anderen Zwecke gemessen war, lässt ohne weiteres keine exacte Bestimmung von c zu.

Nach der elektrometrischen Methode finden wir somit für die Ag-Ionenconcentration einen Werth, der nur etwa die Hälfte des aus dem Leitfähigkeitswerthe berechneten ausmacht. Wenn auch zugegeben

¹⁾ Dem $\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ wurden geringe Mengen Succinimid zugesetzt.

²⁾ In Anbetracht der Unsicherheiten wurden die Ueberführungsverhältnisse bei den Ketten nicht berücksichtigt.

werden muss, dass erstgenannte Methode in diesem Falle eine gewisse Unsicherheit in sich schliesst, so scheint uns doch die Abweichung nicht auf Versuchsfehler bei der ersten Methode begründet zu sein, und es scheint die Annahme berechtigt, dass die wässrigen Lösungen ausser den schon genannten noch andere Ionenarten enthalten, welche nicht elektromotorisch thätig sind. Die einfachste Annahme, die übrigens noch durch Messung der Ueberführungsverhältnisse des Salzes geprüft werden soll, scheint uns die einer Complexbildung des Salzes mit sich selbst zu sein, wobei ausser den Ionen Ag und $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}'$ noch Ionen wie $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2]'$ in Frage kommen.

Auf die Complexität des Salzes scheint auch die Zusammensetzung der festen Verbindung hinzuweisen. Schon die Entdecker des Salzes geben die Zusammensetzung zu $\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ an¹⁾. Wir haben nun bestätigen können, dass die reinsten, keine Spur einer Zersetzung zeigenden Präparate einen Wassergehalt aufweisen, der unterhalb dem für 1 Mol. Wasser berechneten liegt:

1.1322 g Sbst.: 0.5719 g Ag. — 0.7680 g Sbst.: 0.3876 g Ag. — 0.2342 g Sbst.: 0.1572 g Ag. — 0.3114 g Sbst.: 0.2088 g Ag.

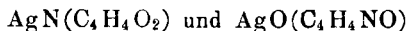
$\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ag 50.21.

$\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. » » 48.19.

Gef. » 50.51, 50.47, 50.52, 50.47.

Der Wassergehalt der Verbindung, eine für ein Silbersalz immerhin bemerkenswerthe Thatsache, weist unzweideutig darauf hin, dass die einfachsten Moleküle des festen Salzes die Zusammensetzung $(\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzen müssen, und dass damit auch die Möglichkeit einer Complexbildung in der Lösung gegeben ist; es scheinen also analoge Verhältnisse vorzuliegen, wie bei dem mit $\frac{8}{3}$ Molen Wasser krystallisirtem Cadmiumsulfat²⁾.

Was schliesslich die Constitution dieses Complexsalzes betrifft, so ist es wahrscheinlich, dass es als eine Verbindung der beiden möglichen Formen des Salzes:



aufzufassen ist; im festen Complexsalz hat sich die Form II in ähnlicher Weise an I angelagert, wie AgNO_3 an NH_3 ; man könnte die Form I gewissermaassen als den Neutraltheil des Complexsalzes betrachten²⁾. In wässriger Lösung wird natürlich das Complexsalz sehr beträchtlich in seine Einzelsalze zerfallen sein; wir werden also auch

¹⁾ Auch dem Phthalimidsilber scheint die analoge Zusammensetzung zuzukommen.

²⁾ s. Abegg und Bodländer, Zeitschr. für anorg. Chem. 20, 453.

die beiden Salze I und II, sowie deren Ionen in der Lösung haben. Es ist weiter sehr wahrscheinlich, dass I ähnlich wie Ammoniak Wasser anlagert und so zur schwachen Base wird, wodurch sich sofort die deutlich alkalische Reaction des Silbersalzes erklärt.

Als weiteres Beispiel eines Silbersalzes einer tautomer reagirenden Säure, das ein abnormes Verhalten hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit aufweist, sei noch

Silberninitrit

erwähnt. Die Leitfähigkeit dieses Salzes ist schon von Niementowski und Roszkowski¹⁾ bestimmt, die erhaltenen Werthe sind jedoch nicht näher discutirt worden. An einem aus Silberninitrat und Natriumninitrit in der Kälte gefälltem und sorgfältig ausgewaschenem Präparate fanden wir bei 25° folgende Zahlen:

κ	46.4	185.6	742
Λ	82.5	109.0	125.5

Die Leitfähigkeit des Wassers betrug 1.5×10^{-6} und ist nicht in Abzug gebracht worden; die Werthe stimmen mit denen der genannten Autoren überein.

Die spezifische Leitfähigkeit der bei 25° gesättigten Lösung fanden wir zu: I. 0.002089; II. 0.002091, wobei sich die erste Zahl auf ein in der Kälte gefälltes, fast weisses Präparat, die zweite auf ein aus heissem Wasser umkrystallisirtes und in gelblichen Nadeln krystallisirtes Product bezieht.

Die Löslichkeiten des Präparates I fanden wir bei 25° zu 0.0263, die des Präparates II zu 0.0264 Molen pro Liter; die Zahlen stimmen befriedigend mit den von Abegg und Pick²⁾ kürzlich gefundenen Werthen der Löslichkeit. Die von uns bei den beiden Producten gefundenen Differenzen in den physikalischen Constanten sind hinlänglich durch Versuchsfehler erklärlich.

Aus den obigen Zahlen berechnet sich der Dissoziationsgrad der gesättigten Lösung zu: $\frac{\Lambda_{37.3}}{\Lambda_{\infty}} = \frac{79.3}{133.6} = 0.59$; die Wanderungsgeschwindigkeit des Nitrit-Ions wurde nach den Messungen von Schumann²⁾ zu 70.6 angenommen. Nimmt man vorläufig an, dass ausser den Ionen Ag^+ und NO_2^- keine weitere Ionenart in der Lösung vorhanden ist, so berechnet sich das Löslichkeitsproduct $[\text{Ag}^+] \times [\text{NO}_2^-]$ des Silberninitrits bei 25° zu 2.4×10^{-4} , ein Werth, der in annähernder Uebereinstimmung mit dem von Abegg und Pick³⁾ mit Hülfe von Potentialmessungen gefundenen Löslichkeitsproducte 2.1×10^{-4} steht.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 22, 147.

²⁾ Diese Berichte 38, 2571 [1905]. ³⁾ Diese Berichte 33, 527 [1900].

Auffällig ist die geringe Dissociation des Silbernitrits, wie besonders aus dem grossen Werth $A = A_{1024} - A_{64}$ hervorgeht, der mehr als 43 Einheiten beträgt. Für Silberacetat, das etwas schwächer dissociirt ist, als ein Silbersalz einer starken Säure, z. B. Silbernitrat, beträgt der analoge Werth A ca. 9. Berücksichtigt man nun weiter, dass salpetrige Säure stärker als Essigsäure ist und andererseits das Silbersalz letzterer Säure weit mehr dissociirt ist als Silbernitrit, so wird man diese Ausnahme von der »Parallelitätsregel«¹⁾ am einfachsten dadurch erklären können, dass neben der normal dissociirten Silber-Sauerstoff-Form auch das wenig dissociirte Stickstoffsalz in der Lösung vorhanden ist, also ähnliche Verhältnisse vorliegen wie beim Quecksilbernitroform²⁾.

Es ist natürlich möglich, dass ein kleiner Antheil des Silbernitrits als Complexsalz in der Lösung vorhanden ist. Um uns über den Umfang einer Complexsalzbildung vorläufig zu orientiren, haben wir die Löslichkeit des Silbernitrits in Natriumnitritlösungen gemessen; bekanntlich sind feste Complexe des Silbernitrits mit den Alkalinitriten isolirt³⁾.

Wir fanden bei 25° die Löslichkeit des AgNO_2 :

1. in 0.02-n. NaNO_2 : 0.0207,

2. » 0.2-n. NaNO_2 : 0.0196.

Berechnet man aus der ersten Messung das Löslichkeitsproduct des $\text{AgNO}_2 = [\text{Ag}^+] \times [\text{NO}_2^-]$, so erhält man für L ca. 2.3×10^{-4} was mit den früheren Werthen befriedigend übereinstimmt; bei Gegenwart der concentrirteren Lösung des Natriumnitrits berechnet sich für L ein grösserer Werth, der vielleicht auf geringe Complexbildung hinweist. Es ist jedoch zu beachten, dass NaNO_2 ähnlich wie NaNO_3 an und für sich die Löslichkeit des AgNO_2 erhöhen könnte; in der That fanden wir, dass die Löslichkeit des Silbernitrits in einer Lösung von 0.2-n. NaNO_3 0.0322 gegenüber 0.0263 in reinem Wasser beträgt; auch Silbersuccinimid ist in Natriumnitratlösung weit reichlicher löslich, als in reinem Wasser⁴⁾.

Aus den Versuchen dürfte somit hervorgehen, dass in verdünnten Lösungen des Natriumnitrits eine erhebliche Complexbildung mit

¹⁾ So könnte man kurz die sehr vielfach zutreffende Regel bezeichnen, dass die Dissociation der Salze derjenigen der freien Säuren parallel geht.

²⁾ Ley und Kissel, diese Berichte **32**, 1357 [1899]; Ley, diese Berichte **38**, 973 [1905].

³⁾ Literatur s. Dammer, Handbuch der anorg. Chem. II, 2.

⁴⁾ Der Einfluss, den Nitrite auf die Löslichkeit indifferenten Stoffe ausüben, soll noch eingehender untersucht werden.

Silbernitrit nicht vorhanden und damit auch in rein wässrigen Lösungen dieses Salzes Autocomplexsalzbildung in erheblichem Betrage ausgeschlossen ist.

Dass sich Silbernitrit wie ein schwer lösliches Salz verhält, dessen Löslichkeit in annähernd normaler Weise durch Zusatz des gleichen Anions herabgedrückt wird, geht übrigens auch mit grosser Wahrscheinlichkeit aus Versuchen hervor, die wir schon früher¹⁾ angestellt und jetzt in etwas veränderter Form wiederholt haben. Die E. M. K. einer Konzentrationskette, die aus einem Metalle Me in der Lösung seines schwer löslichen Salzes MeX bei Gegenwart der Ionen X von den Concentrationen c_1 und c_2 ($c_1 > c_2$) gebildet wird, berechnet sich bekanntlich nach der Formel von Nernst zu:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

falls MeX sehr schwer löslich ist; trifft dieses nicht zu, so geht das Löslichkeitsproduct von MeX in die Gleichung ein; die jetzt auftretende E. M. K. wird, wie auch der Versuch zeigte, geringer. Eine Rechnung²⁾ ergibt:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{\sqrt{L + \frac{c_2^2}{4}} - \frac{c_2}{2}}{\sqrt{L + \frac{c_1^2}{4}} - \frac{c_1}{2}}.$$

Im Falle des Silbernitrits³⁾ fanden wir für die Kette:

Ag | AgNO₂_{gesätt.}, 0.1-n. NaNO₂ | 0.1-n. NaNO₃ | 0.01-n. NaNO₂,

AgNO₂_{gesätt.} | Ag bei 18° $\pi = 0.034$ und 0.033 Volt,

während sich nach obiger Formel, falls

$$L = 2.2 \times 10^{-4}, \quad c_1 = 0.079 \quad \text{und} \quad c_2 = 0.0087$$

gesetzt werden, $\pi = 0.036$ berechnet.

Der Nachweis mehrerer Formen von Salzen tautomer reagirender Stoffe in den Lösungen hat für die Kenntniss des Alkylirungsmechanismus derartiger Salze ein besonderes Interesse; auf diese Frage soll später eingegangen werden.

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 1902, No. 36.

²⁾ In der früheren vorläufigen Mittheilung (Zeitschr. für Elektrochemie 1902, No. 36) ist die Formel durch ein Versehen falsch angegeben und muss durch die folgende Formel ersetzt werden. Betreffs der Formel s. besonders Goodwin, Zeitschr. für phys. Chem. 13, 577.

³⁾ Früher war das System AgNO₂ + NaNO₃ in NaNO₃-Lösung enthalten, wodurch die Concentration der NO₂'-Ionen nicht genau berechenbar ist, was übrigens auch besonders hervorgehoben wurde.

Die Messungen der Ionenconcentrationen durch Combination der Leitfähigkeits- und elektrometrischen Methode wurden noch auf andere Silbersalze tautomer reagirender Säuren, besonders Säureimide, ausgedehnt; wir hoffen, bald darüber weiteres berichten zu können.

186. A. Kliegl: Ueber die Nitroderivate des Tetramethyldiamidobenzophenons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 22. März 1906.)

Nach Untersuchungen von Nölting und Collin¹⁾ tritt beim Nitriren von Basen mittels Salpetersäure bei Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure die Nitrogruppe vorwiegend in *m*-Stellung zur Amidogruppe. Der Einfluss der concentrirten Schwefelsäure wird dabei jedoch wohl vielfach überschätzt, wie an folgendem speciellen Fall dargethan werden soll.

Die Nitrirung von Michler's Keton nach der genannten Methode, ausgeführt von Nathanson und Müller²⁾, sowie von Grimaux³⁾, lieferte ein Mononitro- und ein Dinitro-Derivat, deren nähere Untersuchung an der Unkrystallisirbarkeit ihrer Reductionsproducte scheiterte. Trotzdem glaubt Grimaux seinem Dinitrokörper auf Grund des Umstandes, dass die Nitrirung bei Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure ausgeführt worden ist, als 2,2'-Dinitro-4,4'-tetramethyldiamidobenzophenon ansprechen zu können, während sich Nathanson und Müller vorsichtig jeder Aeusserung über die muthmaassliche Constitution ihres Nitroderivates enthalten.

Ich habe zunächst festgestellt, dass der Dinitrokörper aus dem Mononitroderivat durch weitere Nitrirung hervorgeht. Nachdem mir die Reduction beider mittels Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte gelungen war, bot die Ueberführung des monosubstituirten Michler'schen Ketons in ein *N*-acetylirtes (bezw. *N*-benzoylirtes) Tetramethyltriamidobenzhydrol keine Schwierigkeiten. Diese Benzhydrole mussten — die Richtigkeit der Vermuthung Grimaux's vorausgesetzt — mit Verbindungen identisch sein, welche das D. R.-P. No. 79250 (Friedländer IV, 202) beschreibt. Leider waren die betreffenden Vergleichspräparate von den Farbwerken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld nicht mehr zu erhalten, und beim Nach-

¹⁾ Diese Berichte 17, 261 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 22, 1883 [1889].

³⁾ Bull. soc. chim. [3] 19, 609 [1898]