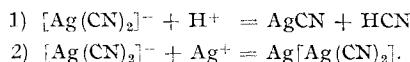


50. Otto Schmitz-Dumont: Über die polymeren Formen des Silbercyanids.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Bonn.]
(Eingegangen am 9. Januar 1939.)

Als einfachstes Beispiel für eine Polymerie in der anorganischen Chemie wurden die beiden polymeren Formen des Silbercyanids betrachtet. Silbercyanid existiert nach Julius Wagner¹⁾ in einer monomeren und einer dimeren Form. Die monomere soll sich auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu einer Lösung von Kaliumsilbercyanid ausscheiden, die dimere beim Versetzen einer Lösung des Komplexsalzes mit Silbernitrat. Die beiden Reaktionen können durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



Die dimere Verbindung wäre als Silbersalz der Silbercyanwasserstoffsäure aufzufassen. Betrachtet man zunächst nur den festen Zustand, so müßte der Krystall des monomeren Silbercyanids aus Ag- und CN-Ionen und der des dimeren aus Ag- und komplexen $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Ionen aufgebaut sein. Die Polymerie des Silbercyanids wurde von J. Wagner nicht an den festen Stoffen, sondern an den in Pyridin gelösten entdeckt, indem er Molekulargewichte fand, die der monomeren bzw. dimeren Formel entsprachen. Die beiden polymeren Formen sollen sich aber auch in festem Zustande voneinander unterscheiden, und zwar, wie W. Böttger²⁾ feststellte, bezüglich der Löslichkeiten. Die Löslichkeitsprodukte ergaben sich aus Leitfähigkeitsmessungen für das monomere AgCN zu $L = 2.69 \times 10^{-12}$ und für das Dimere zu $L = 2.25 \times 10^{-12}$. G. Bodländer³⁾, der die Dissoziationskonstante des Komplexions $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ durch elektrometrische Messungen ermittelte, wies darauf hin, daß sich in wäßriger Lösung zwischen dem monomeren AgCN als Bodenkörper und seinen Ionen Ag^+ und CN^- niemals ein Gleichgewicht einstellen könne, wenn die von W. Böttger angegebenen Löslichkeitsprodukte richtig sind⁴⁾, denn infolge der geringen Dissoziationskonstante des Cyanosilberkomplexes müssen sich die in Lösung gehenden Ag- und CN-Ionen zum Komplexion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ vereinigen. Die auftretenden Konzentrationen an Ag^+ und $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ sind so hoch, daß für die dimere Verbindung $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ das Löslichkeitsprodukt bei weitem überschritten wird. Danach müßte sich das monomere AgCN fortlaufend in das komplexe Dimere umwandeln. Der von Böttger gefundene Unterschied in den Löslichkeiten verliert damit sehr an Beweiskraft und dürfte, was auch Bodländer vermutet hat, durch einen Unterschied in der Korngröße bedingt sein.

In Pyridinlösung sollte sich das monomere AgCN ebenfalls weitgehend in das Dimere umwandeln, sofern eine normale Spaltung in Ag- und CN-Ionen erfolgt und durch die Addition von Pyridin an Ag^+ die Anlagerung

¹⁾ Ber. d. Versamml. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1902 (C. 1903 II, 827). Vergl. auch Berthelot, Compt. rend. Acad. Sciences 128, 630 [1899]; Berthelot nimmt aus thermochemischen Gründen nur die Existenz der Verbindung $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ an.

²⁾ Ztschr. physik. Chem. 46, 558, 602 [1903].

³⁾ G. Bodländer u. W. Eberlein, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 39, 226 [1904].

⁴⁾ Vergl. die von Blomka u. Bicséry (C. 1931 I, 2329) elektrometrisch bestimmten Löslichkeiten von AgCN, die mit den von Böttger angegebenen nicht übereinstimmen.

von CN^- nicht verhindert wird. Nach J. H. Mathews und A. J. Johnson⁵⁾ stellt Silbercyanid, in Pyridin gelöst, einen Elektrolyten dar. Bei normaler Dissoziation müßte man ein Molekulargewicht finden, das kleiner als das der Formel entsprechende ist. Da die Pyridinlösungen des Silbercyanids sehr zu Überhitzungen neigten, wurden die Molekulargewichte schließlich nicht nach der ebullioskopischen Methode, sondern nach dem Verfahren von Barger-Rast⁶⁾ ausgeführt. Als Vergleichssubstanz wurde Azobenzol gewählt. Es zeigte sich, daß eine an AgCN 0.41-mol. Lösung mit einer 0.127-mol. Azobenzollösung isotonisch war. Danach lag das nach J. Wagner monomer gelöste AgCN tatsächlich in einer polymeren Form vor⁷⁾, und zwar betrug der Polymerisationsgrad 3.25. Nunmehr führte ich Versuche mit dem angeblich dimeren Produkt aus, und es ergab sich der gleiche Polymerisationsgrad von 3.25. Damit ist erwiesen, daß die beiden Formen des Silbercyanids in Pyridinlösung identisch sind, und daß keine normale elektrolytische Dissoziation in Ag^+ und CN^- erfolgt⁸⁾. Es zeigte sich weiter, daß der Polymerisationsgrad des Silbercyanids mit fallender Konzentration stark abnimmt; er wurde bei einer 0.15-mol. AgCN -Lösung zu 2.4 gefunden⁹⁾.

Die auf Grund der gefundenen Molekulargewichte berechneten Assoziationsgrade sind nur scheinbare. In Wirklichkeit sind sie höher, da AgCN , wie schon erwähnt, in Pyridin elektrisch leitend ist, und somit elektrolytische Dissoziation unter Bildung von Komplexionen angenommen werden muß.

Nachdem nunmehr feststand, daß die beiden angeblich polymeren Formen des Silbercyanids in Pyridin identische Lösungen geben, war noch die Frage zu klären, ob die Polymerie wenigstens bei der Verbindung in festem Zustande besteht. Diese Frage ließ sich leicht durch eine röntgenographische Untersuchung entscheiden. Die von den beiden Formen nach der Methode von Debye-Scherrer erhaltenen Röntgenogramme waren vollkommen identisch sowohl in bezug auf die Zahl und Lage als auch bezüglich der Intensität der Linien¹⁰⁾. Es besteht also auch im Krystallbau keinerlei Unterschied zwischen den nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Niederschlägen von Silbercyanid, womit die Nichtexistenz der von J. Wagner angenommenen Polymerie erwiesen ist.

⁵⁾ Journ. physic. Chem. **21**, 294 [1917].

⁶⁾ Karl Rast, B. **54**, 1979 [1921].

⁷⁾ Bei ebullioskopischen Versuchen wurden nur dann Werte erhalten, die mit den nach der Barger-Rastschen Methode gefundenen in Einklang stehen, wenn ein Beckmannscher Apparat mit elektrischer Innenheizung verwandt wurde. Andernfalls ergaben sich wesentlich niedrigere Molekulargewichte.

⁸⁾ Vergl. Paul Walden, „Molekulargrößen von Elektrolyten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln“, Dresden 1923.

⁹⁾ Die Molekulargröße des AgCN in Pyridin wurde auch von J. Schröder (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **44**, 25 [1905]) nach der ebullioskopischen Methode untersucht. Die von ihm gefundenen Molekulargewichte sind wesentlich niedriger als die von mir nach der Barger-Rastschen Methode ermittelten, die sicher den Vorzug verdienen.

¹⁰⁾ Dieser Befund ist bereits vorher von G. R. Levi erhalten und der Gesellschaft für industrielle Chemie in Mailand mitgeteilt worden (Giorn. Chim. ind. appl. **7**, 410 [1925]), wovon ich erst nach Ausführung dieser Untersuchung Kenntnis erhielt. Über die Krystallstruktur des AgCN vergl. H. Braekken, Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. II, 123 [1929]; G. Natta u. O. Vecchia, Gazz. chim. Ital. **63**, 439 [1933]; C. D. West, Ztschr. Kristallogr. (A) **88**, 173 [1934] u. **90**, 555 [1935].