

Product ist noch immer etwas gelblich gefärbt, nach Umkristallisiren desselben aus Petroläther erhält man die Substanz analysenrein:

Gefunden	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
C      57.37	56.84 pCt.
H      4.75	4.76    >

Der Schmelzpunkt der Dioxyparatoluylsäure liegt bei 175—176°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Toluol, Benzol, Petroläther.

Organisches Labor. der techn. Hochschule zu Berlin.

#### 210. Wilh. Muthmann: Zur Frage der Silberoxydulverbindungen.

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist in letzter Zeit mehrfach die Behauptung aufgestellt worden, dass die sogenannten Silberoxydulverbindungen nicht existiren und dass diejenigen Körper, welche Wöhler, von Bibra und Andere für Ag<sub>4</sub>O hielten, nichts als Gemische von Oxydverbindungen und Metall waren. So wies Pillitz<sup>1)</sup> durch eine sehr sorgfältig ausgeführte Untersuchung nach, dass beim Behandeln von Silberoxydverbindungen mit Stannosaten, Antimoniten und Arseniten in der That nur ein solches Gemenge entsteht; auch Spencer B. Newbury<sup>2)</sup> gelangte zu dem gleichen Resultate, als er versuchte, nach den von Cavallier, Witzlar und Wöhler angegebenen Methoden, Oxydulverbindungen zu erhalten. Dagegen behauptet v. d. Pforten<sup>3)</sup>, dass durch Reduction alkalischer Silberlösungen eine niedere Oxydationsstufe zu erhalten sei, doch sind nähere Angaben von dieser Seite noch abzuwarten.

Ich hatte nun Gelegenheit, einige Beobachtungen zu machen, welche zur Lösung dieser Frage beizutragen geeignet sind, und die ich im Folgenden mittheilen möchte.

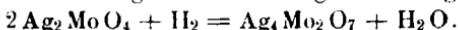
<sup>1)</sup> Zeitschr. für analyt. Chemie 21, 27 und 496.

<sup>2)</sup> Americ. chem. Journ. 8, 196.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1407.

Bekanntlich sprach zuerst Wöhler<sup>1)</sup> die Ansicht aus, dass das Silber derartige Verbindungen zu bilden vermöge, und zwar auf Grund der Thatsache, dass durch zweckmässige Reduction von citronensaurem Silberoxyd ein Product erhalten werden kann, welches sich mit rother Farbe in Wasser löst und mit Salzsäure einen seiner Zusammensetzung nach zwischen Silber und Chlorsilber stehenden Körper giebt. Später schien sich diese Ansicht vollauf zu bestätigen, als Rautenberg<sup>2)</sup> aus wolframsaurem, molybdänsaurem und chromsaurem Silberoxyd krystallisierte Körper erhielt, deren Analyse gut auf die Formeln  $\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$  etc. stimmten. Es stand mir nun zufällig eine grössere Menge reines Silbermolybdat und -Wolframat zur Verfügung, und benutzte ich die Gelegenheit, die Reduction dieser Körper zu studiren. Das Resultat war der Nachweis, dass Rautenberg Gemische von Oxydsalz und Metall unter den Händen hatte, und gelangte ich zu dieser Ueberzeugung durch folgende Versuche und Betrachtungen.

Rautenberg verfuhr in der Weise, dass er Silbermolybdat in Ammoniak fast bis zur Sättigung eintrug, die Lösung auf 90° erwärme und mehrere Stunden lang Wasserstoff einleitete. Er erhielt auf diese Weise schwarze, stark glänzende Octaëder, deren Analyse auf die Formel  $\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$  führte. Der Körper wurde durch Ammoniak zerlegt in metallisches Silber und Oxydsalz, das in Lösung ging; die Reduction müsste nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Beim Durchlesen der Rautenberg'schen Arbeit fiel es mir zunächst auf, dass derselbe versäumt hat, das Oxydsalz durch zeitweiligen Zusatz von Ammoniak in Lösung zu erhalten. Débray<sup>3)</sup> hat nämlich nachgewiesen, dass sich das Silbermolybdat unverändert wieder ausscheidet, wenn man seiner ammoniakalischen Lösung das Ammoniak allmählich entzieht, und zwar in Form von glänzenden, durchsichtigen Octaëdern; ich habe mich von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugt; die erhaltenen Krystalle, deren Analyse genau auf die Formel  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  führte, wurden bei einer im Laboratorium der mineralogischen Staatssammlung von mir angestellten Untersuchung als vollkommen einfachbrechend befunden und zeigten außer den Octaëderflächen die des stumpfen Ikositetraëders 303.

Offenbar musste bei Rautenberg eine solche Abscheidung auch stattfinden, wenn er das durch längeres Erwärmen und Durchleiten von Wasserstoff ausgetriebene Ammoniak nicht wieder ersetzte; er konnte freilich nicht auf den Gedanken kommen, da die angeführte Beobachtung erst sieben Jahre später von Débray gemacht wurde.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 30, 3.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 114, 119.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 66, 735.

Schon dadurch war es wahrscheinlich gemacht, dass Rautenberg's Körper der Hauptsache nach aus unverändertem Oxydsalz bestand, das durch ausgeschiedenes, fein vertheiltes Metall schwarz gefärbt war; auch in der Krystallform stimmt derselbe mit dem normalen Silber-molybdat überein.

Die Versuche haben nun diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Zunächst wurden 15 g krystallisiertes, analysenreines  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  in Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit im Wasserbade auf  $90^\circ$  erwärmt und 5 Stunden lang Wasserstoff durchgeleitet. Es resultierte ein schwarzes, krystallinisches Pulver, in dem deutlich Octaëder zu erkennen waren; unter dem Mikroskop konnte man constatiren, dass eine mit schwarzen Partikelchen durchsetzte, durchsichtige Substanz vorlag. Wenn ein Tröpfchen Ammoniak zugesetzt wurde, so war deutlich wahrzunehmen, wie die durchsichtige Substanz in Lösung ging und die schwarzen Theilchen, welche ursprünglich vorhanden waren, zurückblieben. Letztere bestanden aus reinem, metallischem Silber.

Der Versuch wurde noch zweimal wiederholt, jedoch in der Weise, dass alle halbe Stunde etwas Ammoniak zu der Flüssigkeit gesetzt wurde, um die Ausscheidung von Oxydsalz zu vermeiden. Es gelang mir auf diese Weise, ca. 0.2 g des wirklichen Reductionsproductes zu sammeln, das nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator analysirt wurde. Es enthielt keine Spur von Molybdän und bestand aus reinem metallischen Silber, gefunden 99.83 pCt. Ag.

Ganz dieselben Resultate ergaben die Versuche mit dem chromsauren und wolframsauren Salz, wie dies ja auch vorauszusehen war. In beiden Fällen entstand metallisches Silber, wenn genügend Ammoniak vorhanden war, um das Oxydsalz in Lösung zu erhalten, dagegen ein Gemisch von Metall und Oxydsalz, wenn beim Unterbrechen der Operation alles Ammoniak aus der Lösung vertrieben war.

Auffällig könnte es nur noch erscheinen, dass die Analysen Rautenberg's genau auf  $\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$  resp.  $\text{Ag}_4\text{W}_2\text{O}_7$  stimmen. Doch auch dies ist leicht zu erklären; bezüglich der procentischen Zusammensetzung unterscheidet sich das normale Molybdat  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  nur wenig von dem vermeintlichen  $\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Letzteres hat einen etwas höheren Molybdän- und Silbergehalt; da nun Rautenberg's Körper eine geringe Menge Silber beigemengt enthielt, so ist es nicht zu verwundern, dass seine Analysen lediglich auf  $\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$  stimmten. Es berechnen sich:

	Berechnet für $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$	$\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$	Rautenberg fand	
Ag	57.47	58.70	59.66	58.81 58.69 pCt.
Mo	25.53	26.09	24.50	25.78 25.96 »

Genau dasselbe ist mit dem Wolframat der Fall, die berechneten Werthe und die Rautenberg'schen Resultate sind die folgenden:

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{Ag}_2\text{WO}_4$	für $\text{Ag}_4\text{W}_2\text{O}_7$		
Ag	46.55	47.48	47.33	47.10 pCt.
W	39.66	40.35	38.94	39.73 ▶

Man sieht leicht, dass aus diesen Analysen kein Schluss auf die Anwesenheit eines Oxydulsalzes gezogen werden kann, und dürfte also auch dieser Einwand gegen meine obige Behauptung wegfallen.

In zweiter Linie möchte ich noch einige Beobachtungen mittheilen, die ich betreffs der Reduction von Silbercitrat gemacht habe. Wöhler und v. Bibra erhitzten dieses Salz im Wasserstoffstrom auf 100° und hat ersterer<sup>1)</sup> durch Behandeln des Reductionsproductes mit Salzsäure  $\text{Ag}_2\text{Cl}$ . v. Bibra<sup>2)</sup> dagegen  $\text{Ag}_4\text{Cl}_3$  erhalten, während Newbury sich vergebens bemühte, zu einem Product von constanter Zusammensetzung zu gelangen. Dieser sprach daher die Vermuthung aus, dass die rothe Farbe der wässrigen Lösung jenes Reductionsproductes von fein vertheiltem Silbermetall herrührt. Meine Versuche über diesen Gegenstand sind nun die folgenden.

Beim Erhitzen von reinem, trockenem Silbercitrat auf 108° findet eine heftige Reaction statt; das Salz verwandelt sich unter beträchtlicher Volumvergrösserung in eine poröse, graue Masse, welche beim Reiben im Achatmörser Metallglanz annimmt und eine rothe Lösung nicht giebt. Es findet auf diese Weise sicher Reduction zu Metall statt und zwar unter Entwicklung von nach Essigsäure oder Ameisensäure riechenden Dämpfen. Erwärmst man im indiffereten Gase auf Wasserbadtemperatur, so tritt eine Veränderung, selbst nach sechsständigem Erhitzen, nicht ein.

Leitet man dagegen bei 100° Wasserstoff über das Citrat, so wird es allmälibl reducirt, und stimmen die dabei von mir beobachteten Erscheinungen völlig mit den von Newbury angegebenen überein. Ich will noch hinzufügen, dass sich die von mir erhaltenen Producte beim Versuche, sie zu zerreiben, zuweilen in zähe Klumpen zusammenballten, dass also harzige Producte bei der Reduction sich zu bilden scheinen. Keineswegs kann also, wie Wöhler und v. Bibra meinten, der Process nach der Gleichung:

$2\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}_3\text{O}_7 + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}_6\text{O}_7 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

verlaufen; vielmehr wirkt auch die Citronensäure mit, was nicht zu verwundern ist, da dieselbe nach Figuier Goldsalze reducirt und viele Oxsäuren in ähnlicher Weise reagiren; bekanntlich wird die Wein-säure zum Erzeugen von Silberspiegeln verwendet.

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 12, 39.

Da immer wieder die rothe Farbe der Lösungen als Beweis angeführt wird, dass sie Silberoxydulverbindungen enthalten, und ohne diese Erscheinung wohl nie Jemand auf den Gedanken gekommen wäre, die Existenzfähigkeit solcher Verbindungen zu behaupten, so habe ich mein Bestreben namentlich darauf gerichtet, eine solche Lösung in möglichst concentrirtem Zustande und frei von Beimengungen zu erhalten, um zu constatiren, von welcher Substanz diese rothe Farbe denn eigentlich herrührt. Zu meiner Verwunderung gelang mir dies am besten, indem ich das obige Reductionsproduct mit Ammoniak behandelte; während alle übrigen vermeintlichen Silberoxydulsalze durch Ammoniak in Metall und Oxydsalz zerlegt werden, müsste nach dieser Beobachtung das Citrat grade die entgegengesetzte Eigenschaft haben. Die so erhaltene Flüssigkeit war vollkommen klar, intensiv roth gefärbt, fluorescire schwach und zeigte folgende interessante Eigenschaften:

Der Zusatz einer Säure, sowie der irgend eines indifferenten Salzes, wie Kaliumnitrat, Natriumsulfat, Natriumacetat bringt die rothe Farbe momentan zum Verschwinden; es schlägt sich ein schwarzer Körper nieder, von dem einige Centigramme gesammelt werden konnten und der sich als metallisches Silber erwies. Setzte man die Salpeterlösung allmählich zu, so veränderte sich zuerst die Farbe der Flüssigkeit; sie wurde gelblich, bekam dann einen Stich in's grüne und liess schliesslich unter vollständiger Entfärbung Metall fallen. Zuweilen erhielt ich auch von vornherein keine rothe, sondern eine grüne Lösung, es geschah dies besonders, wenn zu der Substanz wenig Ammoniakflüssigkeit zugesetzt und dann schnell mit Wasser verdünnt wurde. Die so erhaltene Lösung wird durch Zusatz von Salzen genau wie die rothe Lösung unter Abscheidung von metallischem Silber entfärbt; sie erscheint im durchfallenden Licht schön grasgrün und durchsichtig, im auffallenden violetts und undurchsichtig. Ob dies eine Fluorescenserscheinung ist oder ob das beobachtete Grün die Körperfarbe, das Violetts die Oberflächenfarbe des in der Flüssigkeit befindlichen Körpers repräsentirt, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen; doch scheint mir die letztere Annahme die wahrscheinlichere zu sein.

Beiden Lösungen wird durch Thierkohle die färbende Substanz entzogen. 50 ccm der rothen Flüssigkeit, die so concentrirt war, dass eine 1 cm dicke Schicht das Licht kaum noch durchliess, war schon nach einer halben Minute durch Schütteln mit in Salzsäure ausgewaschener, frisch geblühter Thierkohle so weit entfärbt, dass sie nur noch schwach geblich aussah, nach weiterem 2 Minuten langem Schütteln lief sie vollkommen farblos durch's Filter. Nun ist zwar mehrfach beobachtet worden, dass auch krystallisirende Substanzen durch Kohle

aus der Lösung entfernt werden, so wies G. A. König<sup>1)</sup> nach, dass die Entfärbung von Goldchloridlösung beim Schütteln mit Holzkohle nicht nur durch Reduction zu erklären ist, sondern dass das Salz auch als solches absorbirt wird; doch scheinen mir obige Versuche mit Sicherheit zu beweisen, dass es metallisches Silber ist, welches die rothe Farbe hervorruft. Indessen wurde die Erscheinung, welche immerhin grosses Interesse darbietet, noch weiter verfolgt und eine grössere Menge der rothen Flüssigkeit der Dialyse unterworfen.

Wie zu erwarten stand, ging von der färbenden Substanz keine Spur durch die Membran, wohl aber ziemlich bedeutende Mengen von Oxydsalz und Ammoniak. Der Versuch wurde 5 Tage lang fortgesetzt und das äussere Gefäss alle 24 Stunden neu mit Wasser beschickt; nach dieser Zeit diffundierte überhaupt nichts mehr durch das Pergamentpapier; im Dialysator hatte sich eine kleine Menge metallisches Silber abgesetzt, doch zeigte die zurückgebliebene Flüssigkeit nach dem Filtriren noch immer eine intensiv rothe Farbe und hatte dieselben Eigenschaften, wie die ursprüngliche, nur musste zur Aussöllung des Silbers eine grössere Quantität Salpeterlösung verwendet werden.

Ueberhaupt war diese von fremden Beimengungen befreite Flüssigkeit viel beständiger geworden, wenn man sie so ausdrücken darf; sie hatte, nachdem sie vier Monate lang in verschlossenem Gefäss an einem warmen Orte sich selbst überlassen worden war, kein metallisches Silber abgesetzt.

Dass ihre Farbe indessen von einem suspendirten, und nicht gelösten Körper herrührt, beweist noch der folgende Versuch: Die Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von Gummi arabicum versetzt und stark geschüttelt; die Farbe wurde zwar etwas duukler, doch blieb die Flüssigkeit vollkommen klar und durchsichtig. Fällte man dann das Gummi arabicum mit Alkohol, so riss es das Silber mit nieder und nahm eine röthlich graue Farbe an; nach dem Absitzen war die überstehende Flüssigkeit gänzlich farblos. Wurde dann der Alkohol abgegossen und das Gummi arabicum wieder in Wasser gelöst, so entstand von neuem eine durchsichtige, rothe Solution von demselben Farbenton, wie ihn die Flüssigkeit vorher hatte. Bevor ich diesen Versuch anstellte, hatte ich mich natürlich überzeugt, dass Alkohol allein nichts fällt.

Auch beim Gefrieren der Flüssigkeit wird das darin enthaltene Silber in äusserst fein pulverigem Zustande abgeschieden. Es wurden ca. 350 ccm der Lösung 12 Stunden lang einer Temperatur von  $-12^{\circ}$  ausgesetzt; nach dem Schmelzen des Eises resultirte eine Flüssigkeit, die keine Spur der rothen Farbe mehr zeigte und gänzlich schwarz

<sup>1)</sup> Chem. News 45, 215.

und undurchsichtig war. Bei Anwendung starker Vergrösserung konnte man unter dem Mikroskop wahrnehmen, dass sich das Silber in Form von ausserordentlich kleinen, unregelmässig gestalteten Partikelchen abgeschieden hatte; dieselben waren jedoch so fein, dass sich selbst nach achttägigem Stehen nur ein Theil der Substanz abgesetzt hatte. Jedoch geschah dies sofort, wenn Salpeterlösung hinzugefügt wurde, und zeigte eine mikroskopische Untersuchung des Niederschlages, dass die Silberpartikelchen sich zu viel grösseren, vollkommen kugelförmi gen Gebilden aneinander gelagert hatten; wurde die Flüssigkeit mit Fliesspapier vom Objectglase entfernt und durch Wasser ersetzt, so zerfielen sie wieder in die feinen Körperchen. Es scheint mir dies die Thatsache zu erklären, dass beim Auswaschen die Niederschläge manchmal plötzlich anfangen, durch's Filter zu gehen, wenn die Salze zum grössten Theil verdrängt sind, und dass sich viele Niederschläge, wie z. B. Baryumsulfat, so schwer vollkommen auswaschen lassen.

Das Gewicht des aus den 350 ccm Flüssigkeit abgeschiedenen Niederschlages betrug nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd 0.26 g; die Lösung war so stark gefärbt gewesen, dass eine 1 cm dicke Schicht kein Licht mehr durchliess. Die Substanz enthielt noch etwas spektralanalytisch nachweisbares Kaliumsalz, obwohl ich sie so lange ausgewaschen hatte, bis ein Theil mit dem Waschwasser durch's Filter gegangen war.

Der Körper wurde in Salpetersäure gelöst, und das Silber als Chlorsilber gefällt; es wurden gefunden 98.81 pCt. Silber der angewendeten Menge.

Es beweisen diese Versuche zur Evidenz, dass das metallische Silber in scheinbar gelöstem Zustande erhalten werden kann, und hängt mit dieser Thatsache auch die Beobachtung von O. Loew<sup>1)</sup> zusammen, dass sich das Silber aus ammoniakalischen Lösungen seiner Oxydsalze in einem eigenthümlichen molecularen Zustande abscheidet, wenn man sie mit Eiweißstoffen behandelt, und dass es in dieser Form den Flüssigkeiten, in denen es suspendirt ist, eine rothe oder grüne Farbe verleiht. Herr Dr. Loew hatte die Güte, mir seine Präparate zu zeigen, und habe ich mich überzeugt, dass die von ihm erhaltenen Producte Lösungen geben, welche mit den oben beschriebenen im Verhalten übereinstimmen.

Uebrigens ist das Silber nicht der einzige Körper, der diese Eigenschaft zeigt. Bei amorphen Körpern hat man sie schon länger beobachtet; ich erinnere nur an das Ferrihydroxyd. Ich selbst hatte Gelegenheit, etwas Analoges beim Molybdändioxyhydrat zu beobachten. Wenn man diese Substanz aus Tetrachlorid mit Ammoniak fällt und versucht, durch Decantiren auszuwaschen, so tritt ein Punkt ein, an

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2707.

dem sich die ganze Menge klar in Wasser löst; erneuerter Salmiakkzusatz bewirkt dann wieder die Abscheidung des Hydroxydes. Auch das Selen bildet nach Schulze<sup>1)</sup> eine lösliche Modification; ich habe mich von der Richtigkeit der Schulze'schen Beobachtungen überzeugt und gefunden, dass die »Selenlösungen« in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den oben beschriebenen, Silber enthaltenden Flüssigkeiten zeigen.

Es dürfte verfrührt erscheinen, eine genügende Erklärung dieser eigenthümlichen Erscheinungen zu geben. W. Stein<sup>2)</sup>, der den so genannten Goldpurpur für fein vertheiltes Metall hält, schreibt die abweichenden Eigenschaften dieser Modification von dem sogenannten »dichroitischen Gold«<sup>3)</sup> einer geringeren Grösse der Moleküle zu und ist es nicht unmöglich, dass die von mir beobachteten verschiedenen Modificationen des Silbers verschiedenen molecularen Zuständen entsprechen. Uebrigens habe ich eine eingehende optische Untersuchung der beschriebenen Producte ins Auge gefasst und werde über die Resultate später berichten.

Was die Silberoxydulverbindungen anbelangt, so dürfte bis auf Weiteres jeder Grund wegfallen, die Existenz derselben noch zu behaupten. Vereinzelte Beobachtungen, die sich noch in der Literatur finden und die auf die Existenz von Körpern hinzudeuten schienen, in welchen ein Wasserstoffatom durch zwei Silberatome ersetzt ist, können theils nach den obigen Ausführungen leicht anders erklärt werden, theils beruhen sie auch auf irrtümlicher Bezeichnungsweise; so eine Notiz in den Jahresberichten<sup>4)</sup>, dass Isambert durch Einwirkung von Urandioxyd auf Silbernitrat Silberoxydul erhalten habe.

Die in obiger Abhandlung beschriebenen Experimentaluntersuchungen wurden zum Theil im Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften, zum Theil in dem der mineralogischen Staats-sammlung hier ausgeführt.

München, März 1887.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 32, 390.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 6, 172.

<sup>3)</sup> Ich möchte mir erlauben darauf aufmerksam zu machen, dass nach unserer heutigen Bezeichnungsweise dieser Ausdruck nicht zutreffend ist. Dichroismus nennt man die Eigenschaft der Körper, in verschiedenen Richtungen verschieden gefärbtes Licht durchzulassen, und kann also diese Bezeichnung keinesfalls auf Gold als optisch isotropen Körper angewandt werden. Richtiger wäre es, von Gold mit und ohne Oberflächenfarbe zu sprechen. In dem Stein'schen Sinne würden übrigens alle Metalle dichroitisch sein.

<sup>4)</sup> Jahresberichte für 1875, 223.