

### 305. Otto von der Pfordten: Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers.

[Erste Mittheilung.]

(Aus dem chem. Laboratorium d. k. Akademie d. Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 30. April.)

Schon seit langer Zeit glaubte man Grund zu der Annahme zu haben, dass das Silber Verbindungen bilden könne, welche einen geringeren Gehalt an anderen Bestandtheilen enthalten, als die gewöhnliche Oxydstufe. Besonders nahm man bei vielen Reactionen die Entstehung von Silberoxydul an und vielleicht noch länger ist es her, dass man die Schwärzung, welche Chlorsilber am Licht erleidet, der Bildung eines Silberchlorürs zuschreibt. Trotz zahlreicher vereinzelter Beobachtungen wurde aber die Existenz dieser Verbindungen niemals endgültig festgestellt und eine grosse Anzahl von Chemikern zweifelte an derselben. Man verhielt sich diesen Verbindungen gegenüber mit Recht besonders skeptisch, weil sie in theoretischer Beziehung Schwierigkeiten bieten und ihre Anpassung an die Valenztheorie zu manchen Bedenken Anlass giebt.

Dieser theoretische Gesichtspunkt war für mich die Anregung, das Studium dieser Verbindungsstufe des Silbers neu aufzunehmen. Meine ersten Versuche, die ich vor zwei Jahren in einer kurzen Notiz (diese Berichte XVIII, 1407) publicirte, hatten gleich positive und zu weiterem Studium ermuthigende Resultate gehabt, welche mich die Existenz von Silberoxydulverbindungen als wahrscheinlich annehmen liessen. Spätere Versuche Newbury's und Muthmann's, welche inzwischen veröffentlicht worden sind (siehe im ersten Abschnitt) schienen für das Gegentheil zu sprechen. Die weitere Ausarbeitung meiner Versuche, an deren sofortiger Verfolgung ich zunächst gehindert war, haben nunmehr, trotz grosser im Verlauf der Arbeit zu überwindender Schwierigkeiten, die Existenz von Silberoxydulverbindungen, wie ich glaube, mit Sicherheit bewiesen.

Der Hauptpunkt, auf den es bei dieser ganzen Untersuchung ankommt, ist der: sind die entstehenden Körper wirklich einheitliche, constante Verbindungen, oder ist das Silberoxydul ein Gemenge von Oxyd und Metall, das Chlorür ein solches von Chlorid und Metall? Diese Körper sind jedenfalls absolut amorph, und wir müssen daher darauf verzichten, durch Krystallisiren und Umkrystallisiren ihre Homogenität zu beweisen, wenn auch einige Salze vielleicht krystallinisch sein sollten. Da bei den früheren Untersuchungen über unsern Gegenstand die Bedingungen häufig ansser Acht gelassen wurden, welche die chemische Sonderexistenz eines amorphen Stoffes Gemengen

gegenüber beweisen, so erscheint es mir nicht überflüssig, die bekannten Kriterien hier zusammenzustellen:

1. Die Analyse seiner Bestandtheile muss in mehreren Versuchen übereinstimmende Mengen ergeben, die dem Gesetz der Proportionen genügen.
2. Seine Eigenschaften müssen sich scharf von denen unterscheiden, welche den eventuell das Gemenge bildenden Stoffen zukommen.
3. Seine Darstellung muss womöglich auf zwei von einander wesentlich verschiedene Methoden gelingen.

Das gemeinsame Eintreffen dieser Bedingungen scheint mir die Existenz zu beweisen; dagegen kann jedes einzelne allein täuschen.

So ist ad 1 eine Reaction möglich, welche eine constante Menge zweier Körper hervorbringt, welche, nicht von einander getrennt, bei der Analyse constante Zahlen geben. Aus einer in Lösung thatsächlich bestehenden Silberoxydulverbindung könnte eine Fällungsreaction ein Gemenge von Silber und Oxydverbindung in genauen molecularen Mengen erzeugen.

ad 2 ist es denkbar, dass die Eigenschaften der einzelnen Bestandtheile in einem sehr innigen Gemenge verdeckt sein können; die Nichtauffindung der charakteristischen Reactionen beweist also nicht die Abwesenheit der angenommenen Gemengtheile. Man kennt in der Gruppe der Platinmetalle, sowie der seltenen Erden Beispiele solcher trügerischer Ensemblereactionen. Dagegen halte ich die Auffindung neuer Reactionen, welche sicher keinem der Gemengtheile zukommen, für das wichtigste Beweismittel in diesem Falle, wichtiger noch als die quantitative Analyse.

Das Kriterium 3 bietet an sich natürlich keine Sicherheit, dient aber sehr zur Bekräftigung der anderen. Die eben entwickelten Grundsätze sollen nun als Maassstab der Beurtheilung dienen, zunächst der bisherigen, dann ebenso meiner eigenen Versuche.

### I. Stand der bisherigen Kenntnisse.

Silberoxydul will schon Faraday<sup>1)</sup> erhalten haben und dies ist wohl die erste Notiz über diesen Körper; doch fehlen genauere Angaben, die den Zweifel heben könnten, ob hier wirklich Oxydul vorlag. Später wurde bei zahlreichen Reductionsvorgängen das Entstehen von Silberoxydulverbindungen angenommen; die wichtigsten Versuche sind die von Wöhler, auf welche sich auch die Angaben der neueren Lehrbücher fast ausschliesslich stützen. Seine erste Ab-

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 9, 107 (1817).

handlung<sup>1)</sup> behandelt hauptsächlich die Darstellung von citronensaurem Silberoxydul (sowie honigsteinsaurem und bernsteinsaurem). Als Grund für seine Sonderexistenz dient hauptsächlich die wässrige Lösung welche eine charakteristische tiefe Portweinfarbe besitzt; entscheidende Analysen und Reactionen sind nicht angegeben.

Dieser Versuch ist mehrfach wiederholt worden; zunächst durch v. Bibra<sup>2)</sup>. Er will bei der Darstellung durch Reduction von citronensaurem Silberoxyd mit Wasserstoff in der Wärme Gewichtsconstanz und dann ein homogenes Product erreicht haben. Diese Möglichkeit bestreitet Sp. B. Newbury<sup>3)</sup>; nach ihm hat eine fortgehende allmähliche Zersetzung unter Entweichen von Wasser und Kohlensäure statt. Dies bestätigen ganz neuerliche Angaben von G. H. Bailey und Fowler<sup>4)</sup> und W. Muthmann<sup>5)</sup>. Ein reines citronensaures Silberoxydul ist jedenfalls auf diese Weise nicht zu erhalten.

Wöhler's rothe Citratlösung wird von Kali schwarz gefällt; über dieses Product, welches das freie Oxydul sein müsste, spricht er sich selbst folgendermassen aus: »Indessen ist es eigentlich nur die bestimmte schwarze Farbe, die dafür spricht; denn seinem Verhalten nach könnte es ebenso gut ein in dem Abscheidungsmoment aus dem Oxydul entstandenes inniges Gemenge von Silberoxyd und metallischem Silber sein. Mit Säuren zerfällt es sogleich in Metall und Oxydsalz; ebenso mit Ammoniak. Von Chlorwasserstoffsäure wird es in eine braune Substanz verwandelt, die entweder das dem Oxydul proportionale Chlorür, oder ebenfalls nur ein Gemenge von Silber und gewöhnlichem Chlorsilber ist.« »Mit Ammoniak und selbst mit einer concentrirten Salmiaklösung zerfällt das braune Chlorsilber in sich auflösendes gewöhnliches Chlorür und in zurückbleibendes Metall.«

Wie man sieht, lässt Wöhler die Frage deutlich offen, ob hier Gemenge oder einheitliche Körper vorliegen. v. Bibra hat die Darstellung des braunen Chlorsilbers wiederholt, während das eventuelle freie Oxydul von keinem Forscher weiterhin studirt wurde.

v. Bibra<sup>6)</sup> erhält aus der rothen Citratlösung durch Fällung mit Salzsäure ein Product, dem er, dem Mittel zahlreicher nicht angeführter Versuche zufolge, die Formel  $\text{Ag}_4\text{Cl}_3$  zuschreibt. Der Körper

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 30, 1 (1839).

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chemie [II] 12, 39 (1875).

<sup>3)</sup> American chemical journal 8, 196 (1886).

<sup>4)</sup> Chemical society, 1887, 416. Die Autoren halten Faraday's Oxydul für modificirtes Silberoxyd.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XX, 986 (1887).

<sup>6)</sup> Man findet bei ihm eine ausführliche Uebersicht der Silberchlorür-Literatur.

giebt an Ammoniak Chlorsilber, an Salpetersäure Silber ab; demungeachtet hält ihn v. Bibra für das wahre Silberchlorür und er ist in alle Lehrbücher übergegangen. Aus unsern anfangs aufgestellten Sätzen, wie aus Wöhler's eigenen kritischen Worten ergibt sich von selbst, dass hier keine Garantien für einen einheitlichen Körper vorliegen. Newbury wies nach, dass auch eine concentrirte Chlornatriumlösung Chlorsilber extrahirt, wie dies schon Wöhler für Salmiaklösung angiebt. Man kann somit dem letzteren Forscher, welcher früher<sup>1)</sup> gezeigt hat, dass auch bei Einwirkung von Licht auf Chlorsilber kein Chlorür sondern nur Metall entsteht, nur beistimmen, wenn er aus der bisherigen Sachlage die Folgerung zieht, dass das sogenannte Silberchlorür nur ein Gemenge sei; das gleiche gilt von dem freien Oxydul.

Wöhler hat später in Gemeinschaft mit Rautenberg<sup>2)</sup> noch Versuche über molybdän-, wolfram-, und chrom-saures Silberoxydul veröffentlicht; sie sind ganz kürzlich von W. Muthmann<sup>3)</sup> mit negativen Resultaten wiederholt worden. Derselbe hat ferner die Eigenschaften der rothen Lösung studirt, welche nach Wöhler aus dem reducirten Citrat mit Ammoniak entsteht; er nimmt auch darin nur metallisches Silber, in scheinbar gelöstem Zustand, an.

Endlich hat schon früher W. Pillitz<sup>4)</sup> die Körper studirt, welche durch Einwirkung von Zinn- und Antimon- (nicht auch Arsen-) Verbindungen auf Silbernitrat entstehen, ebenfalls mit negativem Erfolge.

Dies kann zum Theil in der Behandlungsweise der entstehenden Körper seinen Grund haben, worauf ich am Schluss des dritten Abschnittes nochmals zu sprechen komme.

Jedenfalls lässt ein Ueberblick über diese unsere bisherigen Kenntnisse die Existenz von Silberoxydul und seinen Verbindungen sehr unwahrscheinlich erscheinen; die Autoren der in letzterer Zeit über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten sprechen sich sämmtlich für die Nichtexistenz aus.

<sup>1)</sup> American. chemic. journ. 6, 407.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 114, 119. (1860.)

<sup>3)</sup> Zu seiner historischen Einleitung ist zu bemerken, dass ich in meiner ersten (vorläufigen) Mittheilung (diese Berichte XVIII, 1407) nicht »behauptet habe, durch Reduction alkalischer Silberlösungen sei eine niedere Oxydationsstufe zu erhalten«. Meine damals angegebenen Reactionen mit phosphoriger und schwefliger Säure finden in saurer Lösung statt und am Schlusse heisst es: »ist es somit sehr wahrscheinlich, dass wir es hier mit Silberoxydulsalzlösungen zu thun haben, so muss diese Frage doch noch experimentell entschieden werden«.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für analyt. Chemie 21, 27 und 496.

## II. Darstellung von Silberoxydulverbindungen.

Es war im Allgemeinen zu erwarten, dass die Gewinnung reiner Silberoxydulverbindungen nur mittelst neuer Methoden gelingen würde, da die früheren zu so ungenügenden Resultaten geführt hatten. Es war ferner klar, dass die Bildung derselben aus den Oxydverbindungen nur durch Anwendung eines gelinden Reductionsmittels oder verdünnter Lösung zu erreichen sein würde, da bei energischen Reductionsprocessen stets nur metallisches Silber gebildet wird. Endlich war bei der Behandlung und Reinigung Alles zu vermeiden, was auf die entstehenden Körper zersetzend einwirken könnte; denn dass das freie Silberoxydul keine besonders grosse Beständigkeit zeigen würde, war aus den Analogien vorauszusehen. Diese Anforderungen erfüllen die beiden folgenden Darstellungsmethoden, deren erste in neutraler, die zweite in ammoniakalischer Lösung verläuft.

### 1. Weinsäure-Reaction <sup>1)</sup>.

Zu einer stark verdünnten Lösung von neutralem weinsaurem Alkali kann man eine gewisse Menge Silbernitratlösung zusetzen, ohne dass sich weinsaures Silberoxyd abscheidet, was bei Ueberschreitung einer bestimmten Grenze statthat. Setzt man zu der klaren so erhaltenen Flüssigkeit tropfenweise verdünntes Alkali, so fällt der erste Tropfen eine braune Flocke von Silberoxyd, die sich beim Umrühren völlig klar wieder auflöst. Bei weiterem allmählichen Zusatz wird die Flüssigkeit gelb, dann röthlich, dann tiefroth. Zugleich trübt sie sich aber durch eine Ausscheidung eines Körpers, der sich langsam zu Boden setzt. Nach einigen Stunden sitzt am Boden des Gefässes ein feiner tiefschwarzer Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar und ungefärbt ist.

Während und nach diesem Process reagirt die Flüssigkeit constant neutral, trotz des zugesetzten Alkalis. Man hat sich also den Vorgang wesentlich so zu denken, dass durch Oxydation der Weinsäure eine andere Säure gebildet wird, die mehr Alkali zu ihrer Sättigung erfordert; dieser Vorgang erfolgt am besten bei langsamem Zusatz des nöthigen Alkalis.

Setzt man gleich eine grössere Menge davon zu, so fällt braunes Silberoxyd aus, das zwar beim Schütteln mit der Lösung schwarz, aber auch weiterhin grau und bis zu Metall reducirt wird.

---

<sup>1)</sup> Dieser Theil der Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Geheimrath Bunsen zu Heidelberg im Sommer 1886 begonnen und spreche ich demselben auch an dieser Stelle für seinen gütigen Rath und Interesse meinen herzlichsten Dank aus. Von den Resultaten dieses Abschnittes machte ich eine kurze Mittheilung in der chemischen Section der Naturforscherversammlung zu Berlin 1886. (Tageblatt S. 121.)

Der einmal eingeleitete Process scheint aber dann rascher und leichter zu verlaufen, denn die über einem abgesessenen Product stehende Flüssigkeit erzeugt mit Alkali einen sehr rasch schwarz werdenden aber auch nicht reinen Niederschlag.

Setzt man endlich das Zutropfen von Alkali solange fort, bis alkalische Reaction der Flüssigkeit eintritt, so findet man, dass dies erst der Fall ist, wenn kein Silber mehr in Lösung ist; das dann ausgefallene Product ist aber ebenfalls von ungenügender Beschaffenheit und enthält Metall. Daraus ergibt sich, dass man nur wenig Alkali in verschiedenen Portionen zusetzen und das jedesmal gebildete Product sammeln und weiter behandeln muss.

Praktisch verfährt man demnach folgendermaassen: Mehrere grosse Schalen werden mit etwa  $1\frac{1}{2}$  L Wasser gefüllt und in jede dann 20 ccm einer Lösung von neutralem, weinsaurem Natron<sup>1)</sup> gegossen, welche im Liter 125 g enthält. Alsdann giesst man in jede Schale eine Auflösung von 2 g Silbernitrat, rührt um und wartet etwas, ob die Flüssigkeit völlig klar bleibt. Dann lässt man in jede Schale 2 ccm einer verdünnten Natronlauge zufließen, die im Liter 40 g NaOH enthält. Während dem Eintropfen derselben rührt man heftig um; dann lässt man die Schalen etwa 5 Stunden ruhig stehen. Von dem nun vollkommen abgesessenen Niederschlag kann man die überstehende Flüssigkeit bis auf einen geringen Rest abgiessen und mit derselben auf's Neue ebenso verfahren; man erhält so aus allen Schalen neue Portionen des Niederschlags.

Viermal kann man so schönes Präparat gewinnen; beim fünften Mal färben sich die Flüssigkeiten in verschiedenen Tönen grün und braungelb und setzen nur mehr wenig des schwarzen Körpers ab. Alsdann ist aber auch kein Silber mehr in Lösung und es ergibt sich daraus, dass diese Reaction quantitativ verläuft und man so, von den unvermeidlichen Verlusten beim Umgiessen der grossen Flüssigkeitsmengen abgesehen, alles angewandte Oxydsalz in Oxydulverbindung überführen kann.

Die nicht mit Kali versetzte Lösung von Silbernitrat in verdünntem weinsaurem Alkali bleibt beim Stehenlassen völlig klar und scheidet erst bei sehr langem Stehen wenig metallisches Silber ab. Es kann sich daher bei raschem Arbeiten (etwa 2 Tage) dem Präparat kein Metall beimengen. Die Oberfläche der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit bleibt in reiner Luft ganz klar; enthält diese dagegen Dämpfe, die auf Silber wirken (besonders Schwefelwasserstoff), so bildet sich eine dünne Haut von Silberverbindung oben auf

<sup>1)</sup> Man kann eben so gut mit Kali arbeiten; ich gebe Natron an, um das eventuell denkbare Ausfallen von Weinstein unmöglich zu machen.

den Schalen. Aus der Menge des zur Beendigung der Reaction nöthigen Alkalis ergibt sich endlich, dass etwa 3 Moleküle Natronlauge auf 2 Moleküle weinsaures Silber einwirken; eine einfache Reactions-gleichung lässt sich daraus nicht ableiten; vielleicht entsteht ein Gemenge organischer Säuren.

Das gebildete schwarze Product lässt sich nun nicht filtriren, noch mit reinem Wasser decantiren. Im ersteren Falle verstopft es in Folge seiner sehr feinen Beschaffenheit jedes Filter und im zweiten setzt es sich bei tagelangem Stehen nicht klar ab und die in der Flüssigkeit suspendirt bleibenden Theile werden zersetzt. Andererseits muss man aber den noch anhaftenden Rest von Silberoxydsalz enthaltender Mutterlauge wegschaffen, sowohl damit das Präparat von Oxydsalz frei wird, andererseits wegen des reducirenden Einflusses der Mutterlauge auf die Oxydulverbindung.

Lässt man nämlich den schwarzen Niederschlag längere Zeit unter der Mutterlauge stehen, so ist er völlig grau und zu Metall geworden; die weinsaure Flüssigkeit hat ihn reducirt und diese Einwirkung vollzieht sich noch rascher in der Wärme. Beim Kochen erhält man sofort Metall, aber auch die Temperatur der heissen Sommermonate scheint der Darstellung schon nicht günstig zu sein. Ferner ist es rathsam, um eine Einwirkung des Lichtes bei dem Reductionsvorgang auszuschliessen, die Schalen im Dunkeln stehen zu lassen.

Aus einer indifferenten Salzlösung setzt sich dagegen das Oxydulsalz gut ab und nach zahllosen Versuchen scheint es am besten zu sein, den Niederschlag mit einer verdünnten Natriumsulfatlösung zu waschen resp. zu decantiren. Aus dieser setzt er sich nach einigen Stunden klar zu Boden und wenn man etwa einen Liter Sulfatlösung zum Decantiren nimmt, so ist bei einmaliger Wiederholung die Mutterlauge sicher entfernt. Den letzten Rest überstehender Flüssigkeit kann man bei der Decantation zweckmässig entfernen, indem man ihn mittelst einer kleinen Spitze und der Saugpumpe abzieht. Eine ganze Reihe anderer Salzlösungen wirkt zersetzend; ebenso Ammoniak, von dem ich nur bemerken will, dass es nicht, wie bei der zweiten Reaction, eine Oxydulverbindung aus dem Product auflöst. In Folge dessen ist ein Waschen mit Ammoniak hier unnöthig zur Reinigung, dafür aber schädlich für die Substanz selbst.

Der so gereinigte schwarze Körper ist jedenfalls das Silberoxydulsalz einer organischen Säure, wahrscheinlich der Weinsäure. Die Besprechung seiner Eigenschaften und Zusammensetzung wird einer späteren Mittheilung vorbehalten, die sich mit den Salzen und Salzlösungen dieser Verbindungsstufe überhaupt beschäftigen soll. Für jetzt dient er uns lediglich als Mittel zur Darstellung des freien Oxyduls.

## 2. Phosphorigsäure-Reaction.

Die Einwirkung von Phosphoriger Säure auf Silberoxydverbindungen war der Ausgangspunkt meiner Arbeiten über das Oxydul. Zunächst stellte ich nur fest (Diese Berichte XVIII, 1407), dass hierbei roth gefärbte Flüssigkeiten erhalten werden, während sich die Natur der dabei ausfallenden festen Körper erst jetzt im Zusammenhang mit den weiteren Studien aufklären liess. Die Reaction verläuft je nach der Concentration sehr verschieden.

Mit verdünnten Lösungen erhält man die Rothfärbung am schönsten, aber der dann beim Stehen sich absetzende Niederschlag ist von sehr geringer Menge und äusserst feiner Beschaffenheit, die seine Behandlung erschwert. Bei grösserer Concentration fällt zuerst eine geringe Menge farblosen krystallinischen salpetrigsauren Silbers nieder, auf, vielleicht auch aus welchem sich dann beim Stehen braune bis schwarze Körper bilden und absetzen. Dabei entstehen zwei Substanzen, deren eine sich in Ammoniak mit rother Farbe auflöst; dieselbe entsteht in höherem Maasse, wenn man wenig phosphorige Säure anwendet; später aus derselben Mutterlauge ausfallende Producte enthalten weniger davon. Der andere Körper ist in Ammoniak völlig unlöslich; aus ihm lässt sich am besten das Oxydul gewinnen.

Aus einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat fallen beim Zusatz von phosphoriger Säure dieselben beiden Körper aus; und zwar bei einiger Concentration in grösseren Quantitäten. Diese Reaction hat auch den Vorzug vor derjenigen in saurer Lösung (ohne Ammoniak) dass bei ihr auch bei langem Stehen kein Metall gebildet wird.

Die in saurer Lösung entstehenden Producte sind zwar bei kurzer Einwirkung und nicht zu grosser Concentration metallfrei, allein beim Stehenlassen oder wiederholtem Versetzen der Flüssigkeit mit dem Reductionsmittel wird stets Metall gebildet. Dasselbe entsteht natürlich auch in der Wärme; bei gelindem Erwärmen einer schon in Reaction befindlichen Portion kann man beobachten, wie sich auf der gebildeten schwarzen Oxydulverbindung nunmehr graues Metall absetzt. Silberoxyd fällt auch in der Wärme nicht aus, infolge dessen entsteht es auch in der Kälte nicht; also kann hier eine Beimengung desselben nicht supponirt werden. Etwa mit in dem Niederschlag befindliches Silberoxydsalz wird durch das Waschen mit Ammoniak sicher entfernt, welches auch den einen der beiden Körper löst; auf diese Weise hat man hier schon in der Art der Reinigung die grössten Garantien für die Gewinnung einer reinen Oxydulverbindung. Bei der Reaction in ammoniakalischer Lösung beobachtet man keine Rothfärbung der Flüssigkeit; es fällt zuerst eine geringe Menge



flockigen weissen phosphorigsauren Silberoxyds aus, das sich scheinbar in dunkle Körper umsetzt; sollte aber auch solches im Niederschlag bleiben, so wird es beim Waschen mit Ammoniak mit Sicherheit entfernt.

Praktisch verfährt man am besten so:

10 g Silbernitrat werden in 20 ccm Wasser gelöst und nun unter Umschütteln nur soviel Ammoniak zugegeben, dass eben eine klare Lösung entsteht, welche man mit Wasser abkühlt. Nun tropft man langsam unter Schütteln 4 ccm einer concentrirten phosphorigen Säure ein, die man durch Auflösen von 1 Theil kryst.  $\text{PO}_3\text{H}_3$  in 2 Theilen Wasser erhalten hat. Man lässt den sich bildenden schwarzen Niederschlag absitzen und filtrirt ihn auf der Pumpe ab; das Filtrat reagirt noch alkalisch. Dasselbe kann man nochmal auf gleiche Weise behandeln und eine zweite Portion Niederschlag gewinnen; alsdann reagirt das Filtrat schwach sauer.

Der auf dem Filter befindliche Körper wird zunächst mit reinem Wasser gewaschen; wenn die Mutterlauge weggewaschen ist, fängt er an trüb durchzugehen. Man stellt dann die Pumpe ab und giesst Ammoniak auf und wäscht nun solange mit demselben, bis das Durchlaufende farblos erscheint und kein Silber mehr enthält. Man kann auch bei diesem Waschen die Pumpe benutzen, wenn man vorsichtig und geschickt verfährt; doch geht es leicht trüb durch, besonders beim Aufgiessen neuen Ammoniaks. Ein trübes Filtrat kann man auf Silber prüfen, indem man es durch ein doppeltes Filter filtrirt und dann mit Schwefelsäure neutralisirt. Das ausgewaschene Salz wird am besten in eine Schale abgedrückt und von da in einen Kolben gespritzt behufs weiterer Behandlung. Auf die Natur der bei dieser Reaction entstehenden Körper und ihre Zusammensetzung wird in einer zweiten Mittheilung eingegangen werden.

### 3. Darstellung von Oxydul und Sulfür.

Diese Körper erhält man aus den beiden Salzen in gleicher Weise. Das weinsaure Salz übergiesst man direct mit Alkalilauge und Wasser unter Umrühren; das Oxydul setzt sich zu Boden und wird ein paar mal mit alkalihaltigem Wasser decantirt und dann feucht unter verdünnter Alkalilauge aufbewahrt. So hält es sich am längsten, während reines Wasser es zersetzt und es auch nicht getrocknet werden kann. Das Sulfür bildet sich zwar auch aus dem Salz durch Umsetzung mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium, doch stellt man es am besten aus dem Oxydul dar durch Uebergiessen mit frisch bereitetem Natriumhydrosulfid. Es wird durch Decantation ausgewaschen und ebenfalls feucht, aber unter reinem Wasser aufbewahrt, hält sich jedoch, wie später gezeigt wird, kürzere Zeit als das Oxydul in unverändertem Zustand. Das mit phosphoriger Säure erhaltene Salz muss man in

viel Wasser durch Umschütteln in einem Kolben zu einer möglichst gleichmässigen Aufschlammung vertheilen und dann sofort Natronlauge zusetzen und wieder schütteln; alsdann setzt sich das freie Oxydul zu Boden und wird wie oben behandelt oder in Sulfür umgewandelt.

### III. Silberoxydul, $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Das auf die beiden eben besprochenen Methoden erhaltene Silberoxydul ist ein tiefschwarzer amorpher Körper. Er lässt sich mit Wasser leicht decantiren und ebenso vortrefflich filtriren, wodurch er sich von den Silberoxydulsalzen äusserlich unterscheidet. Ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmerkmal ist, von der Farbe abgesehen, die Eigenschaft des metallischen Silbers, sich leicht zusammenzuballen, was reines Oxydul nicht thut. Sobald man diese Eigenschaft beobachtet, ist das Product jedenfalls zum grössten Theil Metall.

Analyse. Das Oxydul lässt sich zwar im Vacuum neben Schwefelsäure völlig von Wasser befreien, aber es ist bis jetzt nicht gelungen, dasselbe ohne Zersetzung zu trocknen, worauf ich nachher noch zu sprechen komme. Die getrockneten Präparate enthielten wechselnde Mengen Sauerstoff, welche sich in der Grenze zwischen 1 bis 2.5 pCt. bewegten, während für das Oxydul 3.58 pCt. berechnet sind. Es konnte somit mittelst des trockenen Präparates nur nachgewiesen werden: 1. dass dasselbe kein Wasser mehr enthält; 2. dass es neben Silber thatsächlich Sauerstoff enthält.

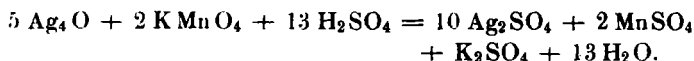
Dieser qualitative Nachweis des Sauerstoffs wurde geführt: einmal durch Ueberleiten von Wasserstoff, wobei sich Wasser bildete, dann aber auch durch directe Zerlegung. Bringt man Silberoxydul auf den Boden eines engen Probirrohres, so kann man Quecksilber so aufgiessen, dass wenigstens ein Theil des Oxyduls unten liegen bleibt. Man stülpt nun das mit Quecksilber vollgefüllte Glas in Quecksilber um und erhitzt es oben. Das Oxydul zerfällt in Silber und gasförmigen Sauerstoff, welchen man mit Pyrogallol absorbiren kann.

Der Beweis der Formel  $\text{Ag}_2\text{O}$  musste demnach mittelst der feuchten Substanz geführt werden und gelang auf folgende Weise:

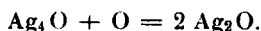
Die charakteristische Eigenschaft des Oxyduls ist, dass es von einem Gemenge von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure vollkommen gelöst und in Oxydsalz verwandelt wird. Metallisches Silber bleibt unter diesen Umständen völlig ungelöst. Man trägt daher eine Portion Oxydul unter Umrühren in eine Mischung eines Ueberschusses titrirter Permanganatlösung und sehr viel verdünnter Schwefelsäure ein; frisch-bereitetes Oxydul (siehe später) löst sich ohne Rückstand auf. Die verbrauchte Menge Permanganat erfährt man durch Zurücktitriren mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak. Man kann

nun in derselben Flüssigkeit durch Titration mit Rhodanammonium das Silber bestimmen und erfährt so in ganz kurzer Zeit das relative Verhältniss von aufgelöstem Silber und verbrauchtem Sauerstoff.

Silberoxydul wird von Permanganat oxydirt nach der Gleichung:



Allein die Oxydation selbst kann man einfacher darstellen durch:



Auf 4 Atome Silber muss also 1 Atom Sauerstoff verbraucht werden.

Gefunden wurden die Verhältnisse:

4 : 1.07

4 : 1.05

4 : 1.07.

Diese Methode, den Sauerstoff im Oxydul zu bestimmen, zog ich den anderen möglichen vor, weil sie eine grosse relative Genauigkeit bietet, da nämlich bei jedem Versuch zwischen 80 und 130 ccm einer verdünnten Permanganatlösung verbraucht wurden.

Es wurde immer etwas zuviel Permanganat verbraucht, resp. zu wenig Silber gefunden. Vielleicht hat dies seinen Grund darin, dass man für die Permanganat-Titration eine stark verdünnte Lösung anwenden muss, damit sich kein Mangandioxyd abscheidet und dass die Rhodantitration in dieser Verdünnung an Schärfe verliert. Jedenfalls ist durch diese Versuche die Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{O}$  für das Oxydul des Silbers festgestellt.

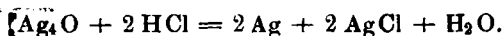
### Eigenschaften.

Das frisch dargestellte feuchte Oxydul zeigt folgende Eigenschaften, denen ich, wo es wichtig erscheint, die entsprechenden von Metall und Oxyd beifüge.

In Ammoniak ist es sowohl kalt als beim Erwärmen völlig unlöslich<sup>1)</sup>.  $\text{Ag}_2\text{O}$  leicht löslich.

In Essigsäure ist es ebenso ganz unlöslich, auch in Eisessig.  $\text{Ag}_2\text{O}$  leicht löslich.

Salzsäure verwandelt es in ein graues Gemenge von Metall und Chlorid:



<sup>1)</sup> Man darf die Prüfung eines Ammoniak-Extrakts auf Silber nicht durch Uebersättigen mit Salzsäure vornehmen, weil das gebildete Chlorammonium Chlorsilber in Lösung hält; sondern man neutralisirt mit Salpeter- oder Schwefelsäure und versetzt dann mit wenig Salzsäure.

Es bildet sich kein Chlorür, weil die Tendenz zur Bildung von Chlorsilber zu gross ist. Ganz ähnlich entsteht aus dem, im Uebrigen dem Silberoxyd analogen, Goldoxydul, Goldtrichlorid nach der Gleichung:



Flusssäure löst etwas Silber auf, während die Hauptmenge als Metall zurückbleibt;  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird ganz gelöst.

Phosphorige Säure lässt es kalt unverändert; beim Erhitzen wird Metall gebildet.  $\text{Ag}_2\text{O}$  löst sich in der Säure; beim Stehenlassen zeigt sich schwach die rothe Reductionsreaction.

Schweflige Säure löst nicht; beim Erhitzen wird Metall gebildet, ohne dass Silber in Lösung geht;  $\text{Ag}_2\text{O}$  bildet schwefligsaures Silber.

Salpetersäure oxydirt und löst leicht.

Alkalisches Zinnchlorür verändert nicht. Jod in Jodkalium bildet quantitativ Jodsilber, und zwar beträchtlich rascher, als metallisches Silber angegriffen wird.

Kaliumpermanganat allein oxydirt, ohne dass Silber in Lösung geht, sondern unter Bildung eines flockigen schwarzen Productes, das wahrscheinlich zu den von H. Rose <sup>1)</sup> beobachteten Körpern gehört. Setzt man dem Permanganat verdünnte Schwefelsäure zu, so entsteht eine klare Lösung, wie schon früher angegeben. Silber bleibt unverändert.

Wasserstoffsuperoxyd ist kalt ohne Einwirkung; in der Wärme wird Metall gebildet, aber kein Oxyd.

Ferrocyankalium bildet kalt langsam, beim Kochen rasch weisses Ferrocyan Silber.

Rhodankalium verändert nicht; beim Versetzen mit Essigsäure und Kochen wird Metall gebildet, aber kein Rhodansilber.

Alkohol reducirt langsam.

Bei 12 stündigem Schütteln mit metallischem Quecksilber wird das Oxydul weder in seinem Aussehen noch in seinen Eigenschaften verändert.

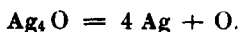
Das Silberoxydul ist, wie das Oxyd, in reinem Wasser etwas löslich, und zwar mit grünlicher Farbe. Die Lösung reagirt neutral, lässt sich filtriren und wird weder von Natronlauge noch Salzsäure gefällt, dagegen ist der Silbergehalt mit Schwefelwasserstoff nachzuweisen; desgleichen nach Oxydation durch Salpetersäure mit Salzsäure.

Diese Erscheinung der Lösung verläuft jedoch nicht ohne gleichzeitige Zersetzung des Oxyduls, was überführt auf die merkwürdigen

<sup>1)</sup> Vergl. Mangan und Silber bei Gmelin III, 977.

**Zersetzungsreactionen.** Es sind deren zwei in verschiedenem Sinn verlaufende zu beobachten:

1) Der Zerfall in Silber und Sauerstoff:



2) Die Umlagerung in Silberoxyd und Silber:



Der erstere Process wird schon im feuchten Zustand durch die mannigfachsten Einflüsse hervorgerufen. Sobald man die zur Darstellung angewandte Alkalilauge gewegewaschen hat und das Oxydul mit reinem Wasser in Berührung lässt, entsteht eine trübe Aufschlammung, aus der sich mit der Zeit graues Metall theils zu Boden setzt, theils als Häutchen auf der Oberfläche schwimmt. Dann kann man die Flüssigkeit durch ein doppeltes Filter filtriren und erhält so die grünliche Lösung in Wasser, während zugleich der grösste Theil des Oxyduls zu Metall geworden ist.

Momentan und unter Entwicklung von Sauerstoff in kleinen Glasblasen wird diese Zersetzung bewirkt von verdünnter und concentrirter Schwefelsäure, und zwar quantitativ ohne jede Bildung von Sulfat und ohne dass Silber in Lösung geht. Beim Kochen entweicht der Sauerstoff leicht völlig.

**Langsamer wirken:**

Blausäure; es entsteht kein Cyansilber. Chlornatriumlösung; es entsteht kein Chlorsilber. Ebenso Chlorkalium und Chlorammoniumlösung.

Noch langsamer wirken: Bromkalium und kohlensaures Ammonium, sowie Chlorcalcium und essigsaures Natrium.

Ganz allmählich: Jodkalium, kohlensaures Natrium, hier bemerkt man nur beim Schütteln das Aufsteigen von Gasblasen.

Gar nicht scheinen die Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden zu wirken.

Getrocknetes Oxydul wird von Schwefelsäure momentan zersetzt, von Wasser und den anderen Reagentien langsamer angegriffen als das feuchte.

Man hat es hier augenscheinlich mit einer »katalytischen Reaction« zu thun und vielleicht kann die nähere Erforschung des Verhaltens des Silberoxyduls gegen zahlreiche indifferente Salzlösungen zur Aufklärung solcher Processe beitragen.

Uebrigens scheint mir dieses Verhalten des Silberoxyduls nicht ohne Analogie zu sein. Für das im Uebrigen dem Silberoxyd analoge Quecksilberoxydul ist angegeben<sup>1)</sup>, dass es durch schwache Basen,

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut III, 743.

Wasser, kohlensaures Ammoniak, Jodkalium und Salmiaklösungen zersetzt werde, in Metall und unter Bildung von Oxyd oder einer Oxydverbindung.

Fast möchte ich glauben, dass auch hier ein Zerfall in Metall und Sauerstoff statthat und gedenke diesen Punkt jedenfalls noch näher zu untersuchen.

Dieser Zerfall in Metall und Sauerstoff tritt partiell immer ein, wenn man versucht, ein Oxydulpräparat zu trocknen. Wenigstens ist es mir bisher noch nicht gelungen, ihn zu verhindern. Das anhaftende Wasser scheint während dem Liegen im Exsiccator die Zersetzung hervorzurufen. Das Licht scheint in demselben Sinne zu wirken; doch war die durch die Waage kontrollirte Einwirkung auf ein getrocknetes Präparat sehr gering, wenn auch entschieden zu constatiren.

Bei 100° bewirkt der Wasserdampf diese Zersetzung ziemlich energisch; versucht man feuchtes Oxydul bei Wasserdampf Temperatur zu trocknen, so erhält man fast sauerstoffreies Metall. Ganz leicht wird bei dieser Temperatur Metall erhalten, wenn das Präparat nicht ganz ausgewaschen war oder sonst reducirende Körper zugegen sind, wenn auch in sehr geringer Menge.

Die zweite oben erwähnte Zersetzungsreaction, die Umlagerung in Silberoxyd und Silber, vollzieht sich mit der Zeit und zwar sowohl beim Stehenlassen eines feuchten Präparates, als eines trockenen.

Besonders bei lange andauernder Berührung mit solchen Reagentien, welche das entstehende Silberoxyd lösen, hat diese Umlagerung statt. Am raschesten scheint dies Ammoniak zu bewirken; während man mit frischgefälltem Product selbst beim Kochen keine Silberreaction im Ammoniak erhält, nimmt dasselbe beim Stehen über dem Präparat langsam Silber auf. Am längsten scheint sich das Oxydul unter Alkalilauge unverändert zu erhalten.

Interessant ist ferner, dass beim Erhitzen eines trockenen Oxydulpräparates diese Umlagerung vollständig wird. Während beim Trocknen selbst Sauerstoff verloren geht, verhält sich das trockene, z. B. 2 pCt. Sauerstoff enthaltende Präparat folgendermaassen: Bei 100° verändert es sein Aussehen wenig, das Gewicht bleibt constant. Bei höheren unter 200° liegenden Temperaturen wird es, ursprünglich tief schwarz, hellgrau, aber ohne dass irgend eine Gewichtsabnahme zu beobachten wäre.

Die Reagentien auf Silberoxyd ziehen nunmehr mit Leichtigkeit Silber aus.

Also zerfällt das Silberoxydul zwischen 100 und 200° in Oxyd und Metall; eine eigene Zersetzungstemperatur besitzt es demnach nicht, bei der es glatt in Silber und Sauerstoff zerfiele.

Wärme allein bewirkt nur die Umlagerung in Metall und Oxyd, bei einer Temperatur über 250° zerfällt natürlich das Oxyd in Metall und Sauerstoff.

Nachdem diese Eigenschaften für das Silberoxydul festgestellt sind, blicken wir noch einmal auf die im Anfang besprochenen früheren Darstellungsversuche zurück. Wöhler's Reactionen seines schwarzen Körpers stimmen nicht mit den meinigen überein, lassen sich jedoch durch erfolgte Zersetzung und Umlagerung erklären. Dass Pillitz kein Oxydul erhalten konnte, auch wenn es bei seinen Reactionen entstand, ist klar, da er die Körper, welche reducirend wirkende Beimengungen enthielten, bei 100° trocknete. Es ist nunmehr ein Leichtes, für diese und die zahlreichen noch angegebenen Entstehungsweisen von Silberoxydul eine Entscheidung zu treffen, da man in der Permanganatreaction ein Mittel hat, das Silberoxydul qualitativ und quantitativ neben beigemengtem Silber und Oxyd zu bestimmen.

Das Gleiche gilt auch für die Salze des Silberoxyduls und die rothen Lösungen. Dass Muthmann bei der Darstellung des Molybdat's nur Metall erhielt, erklärt sich leicht, da er während dem Erwärmen freies Ammoniak zusetzte. Ob sich bei dem Verfahren, wie es Wöhler ursprünglich angiebt, nicht doch auch Oxydulsalz bildet, vielleicht neben Metall und Oxydsalz, wird sich nur mittelst der Permanganatreaction entscheiden lassen; ebenso bei dem reducirten Citrat und seinen Auflösungen.

Da endlich für das freie Silberoxydul, wie für das weinsaure Salz, eine Zersetzung durch indifferente Salzlösungen nachgewiesen ist, so ist es nicht besonders auffallend, dass auch die rothen Lösungen eine ähnliche Zersetzung erleiden. Diese Thatsache beweist natürlich keineswegs, wie Muthmann meint, dass die rothen Lösungen metallisches Silber enthalten. Auf seine übrigen Angaben werde ich in einer zweiten Mittheilung eingehen, welche sich mit den Salzen und Lösungen dieser Verbindungsstufe beschäftigen soll.

#### IV. Silbersulfür, $\text{Ag}_4\text{S}$ .

Das mittelst der am Schlusse des zweiten Abschnittes besprochenen beiden Methoden erhaltene Sulfür ist ein tiefschwarzer amorpher Körper. Er lässt sich leicht filtriren und auswaschen und wird dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Dabei erleidet er zwar, wie wir später sehen werden, eine Umlagerung, allein ohne Gewichtsverlust, so dass die Analyse noch genau stimmt. Getrocknet bekommt er eine mehr graue Farbe.

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz einmal mit Soda und Salpeter geschmolzen, das anderemal auf nassem Wege oxydirt. Bei ersterer erhält man das Silber grösstentheils als Metall, dazu fällt

man das wenige in Lösung gegangene als Chlorid, und reducirt das Ganze zu Metall. In den beiden einzelnen Silberbestimmungen wurde das Präparat direct im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
Ag	93.31	93.08	93.20	92.96	63.09 pCt.
S	6.98	7.15	—	—	6.91 „

Das frisch dargestellte, feuchte Sulfür zeigt folgende Eigenschaften, welche es scharf von einem Gemenge von Metall und Sulfid unterscheiden und welche ich der Kürze halber in einer Tabelle zusammenstelle. (Quecksilber verändert das Sulfür beim Schütteln weder in seinem Aussehen noch in seinen Eigenschaften; Schwefelkohlenstoff extrahirt keinen freien Schwefel.)

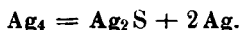
Die vergleichenden Angaben beziehen sich auf die gefällten feuchten Substanzen.

Reagens	Ag	Ag <sub>2</sub> S	Ag <sub>2</sub> S
Farbe	hellgrau	tiefschwarz	braunschwarz.
Ammoniak, Alkalilauge, verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure	unlöslich	unlöslich	unlöslich.
Kalte und verdünnte Salpetersäure (spez. Gew. 1.4)	löst leicht	nicht	nicht.
Warme, verdünnte Concentrirte Salpetersäure	leicht leicht	leicht ohne Schwefelabscheidung	schwerer. mit Schwefelabscheidung.
Concentrirte Schwefelsäure	löst wenig	ohne Schwefelabscheidung	mit Schwefelabscheidung.
Concentrirte Salzsäure. kalt	nicht gelöst	Lösung; von Wasser schwarz gefällt	Lösung; mit Wasser unverändert gefällt.
Heisse concentrirte Salzsäure	löst wenig	Lösung von Wasser weifs gefällt, Chlor-silber	Lösung giebt wenig Schwefelwasserstoff ab und wird von Wasser noch dunkel gefällt.
Concentrirte Cyanalkaliumlösung, kalt	nicht gelöst	klare Lösung, verdünnte Schwefelsäure fällt weiss	klare Lösung; verdünnte Schwefelsäure fällt schwarz.
Permanganat und Schwefelsäure	nicht gelöst	klare Lösung ohne Schwefelabscheidung	gelöst unter Schwefelabscheidung.



Diese Eigenschaften beweisen, dass wir es hier mit einer wirklichen Verbindung, nicht mit einem Gemenge zu thun haben.

Das Sulfür unterliegt von den beiden beim Oxydul beobachteten Zersetzungsreactionen wesentlich nur der zweiten. Nur wenn man das feuchte Product bei 100° zu trocknen versucht, geht Schwefel weg und das Product enthält mehr Metall, als berechnet. Allein diese Erscheinung, durch Wasserdampf schon bei 100° zersetzt zu werden, zeigen viele Schwefelverbindungen. Ebenso ist es nicht zu verwundern, dass es bei längerem Stehen unter Schwefelkaliumlösung an diese etwas Schwefel abgibt und dann in der Mischung verändert erscheint. Aber sehr interessant ist es, dass sich das Sulfür sowohl beim Stehen unter reinem Wasser, als beim Trocknen leicht umlagert nach der Gleichung:



Das umgelagerte Sulfür giebt dann alle Reactionen eines Gemenges von Metall und Sulfid: verdünnte Salpetersäure zieht nunmehr Metall aus; concentrirte Salzsäure, Cyankaliumlösung, Permanganat hinterlassen metallisches Silber. Die analytischen Ergebnisse bleiben natürlich die gleichen und wir haben hier ein ausgezeichnetes Beispiel, dass die analytischen Zahlen allein für die Sonderexistenz eines solchen Körpers nichts beweisen, sondern von Eigenschaften und Reactionen gestützt werden müssen.

### 306. G. Lunge und R. Schoch: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkalk, und dessen Constitution.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Die Frage, welche Formel dem Chlorkalk, d. h. dessen wesentlichem Bestandtheile, zukomme, ist durch verschiedene Untersuchungen des Einen von uns, gemeinschaftlich mit Schaeppi und später mit Naef<sup>1)</sup>, dahin beantwortet worden, dass die Formel  $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$  angenommen werden muss. Namentlich ist auch nachgewiesen worden, dass der im festen Chlorkalk stets vorhandene Ueberschuss von Kalk ein wechselndes, unwesentliches und bis auf einen kleinen Betrag ver-ringerbares Moment ist, auf welches in der Formel des Chlorkalks

<sup>1)</sup> Dingl. Journ. 237, 63; Chemische Industrie 1881, S. 289; Ann. Chem. Pharm. 219, 129.