

695. Otto von der Pfordten: Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. December.)

Meine erste Mittheilung über diesen Gegenstand (siehe diese Berichte XX, 1458) hat inzwischen von zwei Seiten Entgegnungen erfahren, nämlich in den Mittheilungen von G. H. Bailey und Carl Friedheim. Die Erörterung ihrer Einwände und vor allem der Frage, ob die bei meinen Reactionen entstehenden Körper als metallisches Silber angesehen werden könnten, bildet den Inhalt der folgenden Zeilen; während ich die Besprechung meiner weiteren Versuche über diesen Gegenstand auf eine spätere Mittheilung verschieben möchte.

Die Fortsetzung dieser Studien musste im Sommer unterbrochen werden, da die erhöhte Temperatur stets partielle Zersetzung bewirkt; und die neuerliche Wiederaufnahme derselben hat mich zu einer veränderten Auffassung der in Frage stehenden Körper geführt, über welche ich erst berichten werde, wenn ich im Stande bin, dieselbe eingehend zu begründen. In der gegenwärtigen Mittheilung sollen lediglich, unter Zugrundelegung meiner früheren Angaben, die gegen dieselben erhobenen Einwände besprochen werden; ob der fragliche Körper Silberoxydul von der Formel  $Ag_2O$  ist, lasse ich einstweilen noch unentschieden.

Hrn. Bailey's Notiz<sup>1)</sup> enthält keine experimentellen Angaben, so dass ich sie bis auf die Berichtigung eines Punktes füglich übergehen kann. Hr. Bailey sagt, bei diesem Falle seien in Frage eine oder alle drei der folgenden Substanzen: Ausserordentlich fein vertheiltes Silber, Silberoxyd, Silberoxydul; und fährt dann fort: »jeder von diesen hält Sauerstoff, Feuchtigkeit und Alkali mit sehr grosser Festigkeit zurück, und über das Verhalten solcher physikalischen Verbindungen (physical associations) gegen Reagentien weiss man sehr wenig«.

Soviel ich weiss, hat man nun bis jetzt gar keine Anhaltspunkte dafür, anzunehmen, dass metallisches Silber Alkali und Feuchtigkeit, Silberoxyd Sauerstoff und Feuchtigkeit zurückhalten; über die muthmasslichen Eigenschaften des Silberoxyduls aber kann man gar nichts sagen, besonders solange seine Existenz noch bestritten ist. Solange also keine Beobachtungen über solche »physikalische Verbindungen« vorliegen, ist obiger Satz unhaltbar. Es bleibt davon nur die alt-

<sup>1)</sup> Chem. News 1887, S. 263; diese Berichte XX, Ref. 465.

bekannte Thatsache übrig, dass Silberoxyd Alkali zurückhält, und Silber **Sauerstoff**, was übrigens auch nur für geschmolzenes Silber bis jetzt nachgewiesen ist. Das von mir als Silberoxydul bezeichnete Präparat ist durch Auswaschen leicht vollständig von Alkali zu befreien, wie schon aus meiner ersten Mittheilung hervorgeht.

Die Abhandlung Hrn. Carl Friedheim's<sup>1)</sup> zerfällt in zwei Theile; im ersten giebt er an, dass metallisches Silber von Kaliumpermanganat leicht oxydirt werde; im zweiten erklärt er das Silberoxydul für unreinigtes, fein vertheiltes Silber.

#### Einwirkung von Permanganat auf metallisches Silber.

Ich hatte in meiner Abhandlung über diesen Punkt angegeben: »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.«

Ich hatte den Controlversuch mehrfach angestellt, so besonders auch das Oxydulpräparat zuerst mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, abgekühlt und nur einen Tropfen Permanganat zugesetzt. Da bei halbtägigem Stehen eine Entfärbung nicht erfolgt war, so erachtete ich diese Thatsache als erwiesen.

Auf die Behauptung Hrn. Friedheim's hin, dass metallisches Silber leicht oxydirt werde, habe ich den ganzen Vorgang eingehend untersucht.

Hr. Friedheim giebt an, nach Stas dargestelltes fein vertheiltes Silber zu seinen Versuchen benutzt zu haben. Stas hat zwei Methoden zur Reindarstellung des Silbers speciell angegeben: Reduction mit schwefligsaurem Kupferammoniak oder mit Milchzucker in alkalischer Lösung. Da letztere wohl die allgemeinste Anwendung in den Laboratorien gefunden hat, so vermuthe ich, dass sie es ist, die Hr. Friedheim meint. Uebrigens verhalten sich die Silberpräparate aller Methoden, auch das aus der Zersetzung meiner Oxydulpräparate herrührende, völlig gleich. — Das ausgewaschene, mit verdünnter Schwefelsäure gekochte und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschene Silber wird nur äusserst langsam von angesäuertem Permanganat aufgenommen. Ich hatte bei meinen früheren Versuchen nicht geschüttelt, sondern nur stehen gelassen; erst bei heftigem Schütteln im Probirrohre oder Umrühren in einer Schale erfolgt die Einwirkung, zuerst sehr langsam, dann schneller. Silberoxydul wird momentan von angesäuertem Permanganat aufgenommen; um die entsprechende Menge reines Silber durch heftige Reaction in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2554.

Lösung zu bringen, könnte man einen ganzen Tag brauchen. Es war also ein grosser Unterschied im Verhalten zwischen dem Oxydul und dem Metall zu constatiren, aber es gelang mir einstweilen noch nicht, Metall herzustellen, das von Permanganat nicht angegriffen würde.

Da erhielt ich eine gütige Privatmittheilung von Prof. J. S. Stas in Brüssel, für die ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Derselbe hatte die Güte, mir mitzutheilen, dass er im Laufe dieses Winters Untersuchungen der letzten Jahre publiciren werde, deren für unseren Fall wichtigste Ergebnisse folgende sind: »Das Silber oxydirt sich kalt und warm bei Gegenwart lufthaltigen reinen Wassers oder lufthaltigen Wassers, welches mit Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure usw., also Säuren angesäuert ist, welche ihren Sauerstoff nicht abgeben können.«

Dieses Resultat der Stas'schen Forschungen wird wohl den meisten Chemikern, so wie mir, sehr unerwartet kommen. Man nahm bisher allgemein das Gegentheil an: so versichert auch Hr. Friedheim (S. 2555): »Gleichzeitig angestellte Versuche ergaben bei Anwendung derselben Mengen von Schwefelsäure und Silber keine Lösung des letzteren«. Dies ist also nach den neuen Untersuchungen des in diesem Gebiete wohl als zweifellose Autorität geltenden belgischen Forschers ein Irrthum.

Deren Ergebnisse liessen nun vermuten, dass die so ungemein träge und mit den sonstigen energischen Permanganatoxydationen schwer in Einklang zu bringende Reaction auf Silber von dem Luftsauerstoff der Reagentien herrühre.

Um dies experimentell zu controliren, machte ich folgenden Versuch: In einem Kölbchen wurde ein Gemenge von Permanganat, Wasser und verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom ausgekocht und wieder erkalten gelassen, indem fortwährend Kohlensäure durchstrich. Nun wurde eine Portion reines, feinvertheiltes Silber durch eine kleine Fallvorrichtung aus dem Hals des Kölbchens, wo es bisher gelegen, in die Flüssigkeit geworfen. Hier konnte das Silber stundenlang unter wiederholtem heftigen Schütteln mit dem Permanganat in Berührung sein, ohne dass Lösung eintrat. Von unter den gleichen Bedingungen bei Luftpzutritt geschütteltem Silber ging eine beträchtliche Menge unter entsprechender Entfärbung von Permanganat in Lösung. Also ist zu dieser Reaction Luftsauerstoff nöthig; bei Abwesenheit desselben hat sie nicht statt. Nun erklärt es sich auch leicht, warum ich seinerzeit keine Reaction bemerkte: ich kochte das Silber im Probirrohr mit verdünnter Schwefelsäure, kühlte ab und setzte einen Tropfen Permanganat zu. Durch das Kochen war die Schwefelsäure luftfrei geworden, der Tropfen Permanganat enthielt auch nicht viel; so konnte bei ruhigem Stehen keine Entfärbung erfolgen. Erst durch das Schütteln mit Luft oder heftiges Umrühren in

offener Schale kommt die zur Reaction resp. Auflösung des Silbers nötige Menge Sauerstoff in die Flüssigkeit.

Damit ist die Frage nach der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf metallisches Silber als erledigt zu betrachten; das Resultat ist: Reines metallisches Silber wird von angesäuertem Kaliumpermanganatlösung bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht angegriffen. Bei Gegenwart desselben hat eine allmähliche langsame Auflösung statt.

Man hat sich hier wahrscheinlich einen Inductionsprocess vorzustellen, bei welchem die Stas'sche Einwirkung von angesäuertem lufthaltigen Wasser auf Silber den Anstoss giebt zu dem Beginn der Reaction auf Permanganat, das für sich allein Silber nicht zu oxydiren im Stande ist.

Was nun die Folgerungen für den Stand der Silberoxydulfrage betrifft, so halte ich meine Behauptung, dass die Permanganatreaction »eine neue Reaction ist, welche keinem der Gemengtheile zukommt«, vollkommen aufrecht. Der Unterschied ist ein entschiedener und grosser; nur das Oxydul wird, wie alle Oxydile, ohne Weiteres von Pernianganat oxydiert und nur hier kann man von einer Titration sprechen. Metallisches Silber wird nur in Folge einer secundären Reaction, der Einwirkung lufthaltigen Wassers, angegriffen, und dieselbe ist bei ihrer Langsamkeit gar nicht zu vergleichen mit der momentanen Aufnahme des Oxyduls.

Bei den ausgeführten Analysen mit Kaliumpermanganat blieb metallisches Silber that'stlich unverändert; denn dieselben wurden, wie seinerzeit angegeben, in der Weise ausgeführt, dass das Präparat in überschüssiges verdünntes und angesäuertes Permanganat eingetragen wurde, wobei es sofort verschwand resp. aufgelöst wurde; es wurde dann sogleich mit Ferrosulfat zurücktitriert, sodass die Bedingungen für die allmähliche Oxydation des Metalls garnicht gegeben sind.

Meine Ansicht, dass »unter den Umständen, unter welchen die Titration des Oxyduls mit Permanganat statthat, Silber nicht oxydiert wird«, war also keineswegs, wie Hr. Friedheim meint, eine »leider durchaus irrthümliche«.

Ganz ebenso, wie Silber verhält sich auch das Kupfer, und wahrscheinlich alle edlen Metalle. Kupfer wird noch langsamer angegriffen, als Silber; sind aber beide Metalle zusammen, so beschleunigen sie gegenseitig die Reaction. Setzt man zu Silber einige Tropfen Kupferlösung, so wird Permanganat rascher entfärbt; ebenso wenn man zu Kupfer etwas Silberlösung fügt. Hierher gehört auch der Versuch Hrn. Friedheim's mit der Silbermünze, dem übrigens von vornherein keine Beweiskraft zukam, da es sich in dieser Frage nur

um reines Silber resp. Oxydul handelt. Die Beschleunigung der Reaction durch Kupfersalze erklärt sich durch Annahme einer galvanischen Wirkung zwischen den Metallen; in derselben Weise erklärt man ja auch die Beschleunigung der Auflösung des Zinks in verdünnten Säuren durch Zusatz von Platinchlorid.

Bei den meisten Reductionsreactionen mit Silbersalzen erhält man zuerst ein schwärzliches Product, welches dann erst beim Auswaschen, Kochen mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. hellgrau wird. Jenes schwarze Product wird viel leichter von Permanganat angegriffen, als reines Silber; man kann es gut erhalten, wenn man z. B. Silberoxyd mit Alkali und sehr wenig Traubenzucker erwärmt. Bringt man das Product in Permanganat, so verschwindet zuerst eine Menge desselben; das Silberpräparat wird hellgrau und weiterhin ganz ebenso schwierig oxydiert, wie reines Silber. Beim Schütteln mit Quecksilber nimmt letzteres das beigemengte Silber auf, den schwarzen Körper zurücklassend. Nimmt man die Existenz des Silberoxyduls an, so erklärt sich dies leicht; das Präparat ist ein Gemenge von Metall und Oxydul. Jedenfalls aber darf man ein solches Präparat ebenfalls nicht zur Entscheidung unserer Frage heranziehen. Sein Verhalten ist durch die Beimengung des strittigen schwarzen Körpers genügend erklärt.

Ich komme nun zu der im zweiten Theile seiner Abhandlung aufgestellten Ansicht Hrn. Friedheim's, das Oxydul sei lediglich verunreinigtes feinvertheiltes Silber.

Zunächst ist im Hinblick auf die Permanganatreaction zu bemerken, dass man dann zwei Modificationen des Silbers annehmen muss: eine besonders fein vertheilte, die von Permanganat direct, die andere (gewöhnlich bekannte), welche nur unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs langsam angegriffen wird.

Oder man müsste den supponirten organischen Beimengungen die Fähigkeit zuschreiben, die Permanganatreaction in obiger Weise zu verändern. Da sich das mit phosphoriger Säure dargestellte Oxydul jedoch ebenso verhält, so müsste man diese Annahme ausdehnen auf die Beimengung reducirender Substanzen überhaupt.

Nun besteht bei diesem Körper unzweifelhaft eine grosse Schwierigkeit der Darstellung darin, die reducirenden Substanzen, welche man zur Darstellung bedurft, wegzuwaschen, ohne zugleich den Körper selbst zu zersetzen. Bei der Weinsäurereaction ist diese Schwierigkeit wahrscheinlich in hohem Maasse vorhanden; daher ist es erklärlich, dass Hr. Friedheim geringe Mengen von Kohle in dem durch Verglühen entstehenden Silber fand. Hierzu ist übrigens noch darauf hinzuweisen, dass alle Alkalilauge, deren man zu den Versuchen

ziemlich viel braucht, organische Substanz enthält; eine Verwendung von aus metallischem Natrium dargestellter und sicher von organischer Substanz freier Alkalilauge wäre nutzlos, da sie wieder mit organischen Stoffen (Weinsäure u. s. w.) in Berührung kommt. Da also nicht nachgewiesen werden kann, ob die gefundene geringe Menge Kohle nicht aus der Alkalilauge stammt, so ist deren Auffindung ziemlich belanglos. Meine Präparate waren übrigens trotz der vorhandenen Schwierigkeit frei von Kohle, sie lösten sich ohne Rückstand in Salpetersäure.

Bei der Reaction mit phosphoriger Säure wird lange mit Ammoniak gewaschen; hier eine Beimengung reducirender Substanz zu supponiren, hat geringe Wahrscheinlichkeit für sich.

Endlich könnte man sich die Mitwirkung der beigemengten reducirenden Substanzen nur als eine Inductionsreaction vorstellen, die der Beschleunigung durch Kupfer an die Seite zu setzen wäre. Letztere ist eine geringe, wenn auch deutlich merkbare; die reducirenden Stoffe müssten eine momentane Reaction hervorrufen; dies ist sehr unwahrscheinlich.

Ganz unerklärlich aber ist durch eine solche Annahme das Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure; dieselbe löst keine reducirenden Stoffe aus dem Oxydulpräparat auf, (von dem gebildeten Silber abfiltrirt reducirt sie Permanganat nicht), und doch hat das Silber die Eigenschaft verloren, Permanganat momentan zu reduciren und verhält sich nun in jeder Weise wie gewöhnliches reines Metall. Die supponirten reducirenden Beimengungen müssten aber noch mit dem Silber verbunden geblieben sein, da sie nicht in die Schwefelsäure übergingen.

Diese Erwägungen lassen mich von der weiteren Betrachtung einer solchen Annahme absehen; es bliebe also nichts übrig, als zwei Modificationen des Silbers zu vermuten, wenn man das Silberoxydul nicht annehmen will.

Es ist aber ferner ein Irrthum des Hrn. Friedheim, wenn er in der Kaliumpermanganat-Reaction das einzige Beweismittel erblickt. In meiner ersten Abhandlung ist S. 1469 zu lesen:

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

Bekanntlich extrahirt Quecksilber das Silber mit Leichtigkeit beim Schütteln; ja es wird dieser Process technisch im Grossen verwendet. Es ist nichts bekannt, dass Verunreinigungen im Stande wären, die Aufnahme des Silbers zu hindern; und diese Probe auf die Gegenwart von Silber ist zu allen Zeiten als absolut stichhaltig angesehen worden.

Um diese Thatsache zu erklären, müsste man der neuen Modification des Silbers eine weitere Eigenschaft zuschreiben, nämlich von Quecksilber nicht extrahirt zu werden.

Dieselbe stände im directen Widerspruch zu der vorher angenommenen »ausserordentlich feinen Vertheilung«. Mit dieser letzteren könnte man ja zur Noth die so leichte Oxydation durch Permanganat erklären. Auch noch in einer Reihe anderer Reactionen, so der Einwirkung von Jod, alkalischem Permanganat, Kaliumdichromat, Ferrocyanikalium etc. wird das Oxydul ganz unvergleichlich viel rascher angegriffen, als metallisches Silber, meist momentan.

Nur bei der Quecksilberreaction hätte das Gegentheil statt. Während sonst dasselbe um so leichter Silber amalgamirt, je feinvertheilter dieses ist, soll hier die Feinvertheilung ein Hinderniss der Aufnahme sein.

Man sieht, dass die nöthigen Annahmen, einerseits die so leichte Oxydation, andererseits die nicht stattfindende Amalgamation zu erklären, mit einander direct im Widerspruch stehen, und dass die zweite Modification des Silbers sehr auffallende Eigenschaften besitzen müsste. Ihre Umlagerung in die gewöhnliche hätte nicht nur durch verdünnte Schwefelsäure, sondern auch durch Chlornatriumlösung und andere indifferente Körper statt.

Daher betrachte ich als durch diese Mittheilung erwiesen, dass das fragliche Präparat einstweilen als metallisches Silber nicht betrachtet werden kann und hoffe baldigt weitere Beobachtungen über seine wahre Zusammensetzung und Eigenschaften folgen lassen zu können.

---

#### 696. Lothar Meyer: Ueber die Darstellung von Jodwasserstoff.

(Eingegangen am 27. December.)

Unter den zur Gewinnung von gasförmigem Jodwasserstoff bisher vorgeschlagenen Darstellungsarten ist keine, welche an Bequemlichkeit, Sicherheit, Ausbeute und Reinheit des Erzeugnisses nichts zu wünschen übrig liesse. Ihr grösster gemeinsamer Fehler ist der, dass sie alle die Bildung von phosphoriger Säure und damit die von Phosphorwasserstoff und Jodphosphonium bewirken oder doch zulassen. Dieses lästige und gefährliche Nebenproduct lässt sich aber durch eine kleine Abänderung des üblichen Verfahrens leicht völlig vermeiden. Es ist