

545. E. A. Schneider: Zur Kenntniß des colloidalen Silbers.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Laufe einer Untersuchung über die Natur der colloidalen Lösungen¹⁾ bot sich mir die Gelegenheit, grössere Mengen colloidaler Silberlösungen darzustellen.

Im Folgenden theile ich einige Thatsachen mit, die ich im Laufe der Darstellung und Untersuchung dieser Lösungen beobachtet habe.

Darstellung der colloidalen Silberlösungen.

Dieselben wurden nach der Methode von Carey Lea²⁾ (Reduction von salpetersaurem Silber durch citronensaures Eisenoxydul) dargestellt, doch wurde von der Reinigungsmethode, welche dieser Förscher angewandt hat, Abstand genommen.

Carey Lea fällt nämlich wiederholt das Colloid mit salpetersaurem Ammoniak aus und befreit es auf diese Weise zu einem grossen Theil von den verunreinigenden Salzen; doch findet dabei, wie Carey Lea selber zugiebt, eine allmähliche, nicht näher präzisierte Veränderung des Colloïdes statt.

Es lag auf der Hand, die Reindarstellung der colloidalen Silberlösungen mit Hülfe der Dialyse zu versuchen. Die Ergebnisse dieser sonst bewährten Methode rechtfertigten jedoch nicht die an sie geknüpften Erwartungen: Eine Lösung, die 13 Tage im Dialysator verblieben war, enthielt noch im Liter auf 1.7945 g Silber 0.9194 g Eisen, abgesehen von sonstigen Verunreinigungen.

Ausserdem war im Zustand der Lösung eine sichtliche Veränderung eingetreten: Die Anfangs intensiv blutrothe Farbe derselben war allmählich in ein schmutziges Braunroth übergegangen.

Die besten Resultate wurden erhalten, wenn das feste Colloid auf ein Filter geworfen und die anhängende Flüssigkeit, so weit als möglich, abgesaugt wurde. Das Colloid wurde sodann in möglichst wenig Wasser gelöst. Auf diese Weise wurden Lösungen erhalten, die im Liter auf:

I. 9.6036 g Ag 0.5684 g Fe und 0.7310 g SO₃,

II. 13.2620 g Ag 0.1990 g Fe und 0.0670 g SO₃,

III. 11.8152 g Ag 0.2119 g Fe und 0.2020 g SO₃

als hauptsächlichste Verunreinigungen enthielten. Die jedenfalls in denselben noch befindliche Citronensäure und geringe Mengen anderer Verunreinigungen wurden nicht bestimmt.

Lösung II wurde einer 60stündigen Dialyse unterworfen.

1) C. Barus und E. A. Schneider: Ueber die Natur der colloidalen Lösungen. Zeitschrift f. phys. Chem. VIII, 278.

2) Am. Journ. of Science 37, 481, 1889.

Verhalten der colloidalen Silberlösungen gegenüber Chlorwasserstoffssäure.

Die Lösungen des colloidalen Silbers zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegenüber Chlorwasserstoffsäure: Je grösser die Menge der Chlorwasserstoffsäure ist, die man einer derartigen Lösung zusetzt, desto mehr Chlorsilber wird gebildet^{3).}

Im Folgenden sind die Ausführung und die Resultate einiger diesbezüglichen quantitativen Versuche verzeichnet.

Je 100 ccm einer Lösung von colloïdalem Silber, die im Liter 21.4662 g Silber enthielt, wurden mit wechselnden Mengen Chlorwasserstoffsäure coagulirt; das ausgefällt graue, schwammige Silber wurde sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und sodann mit Ammoniakwasser digerirt. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde das von derselben aufgenommene Chlorsilber durch Ansäuern mit Salpetersäure ausgefällt. Es erwies sich hierbei, dass in denjenigen Fällen, wo geringe Mengen Chlorwasserstoffsäure angewandt wurden, das Filtrat vom ausgefällten Chlorsilber stets auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure einen weiteren Niederschlag von Chlorsilber gab. Dieses Verhalten deutet ohne Zweifel auf die Gegenwart eines Silbersubchlorides hin. Auch wurde regelmässig bemerkt, dass das Chlorsilber, welches dem metallischen Silber beigemengt war, eine schön rosenrothe Färbung besass.

Versuch I.

100 ccm colloidale Silberlösung wurden mit 1 ccm Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.060) coagulirt.

Es wurden ausgefällt:

3) Zur Zeit, als ich mich gemeinschaftlich mit Hrn. C. Barus mit einer Untersuchung über die Natur der colloidalen Lösungen beschäftigte, war mir diese Thatsache noch nicht als allgemein gültig für die Lösungen des colloidalen Silbers bekannt. Die Ausfällung von Chlorsilber wurde der Gegenwart von Silbersalzen zugeschrieben. Die Lösungen wurden auf die vermeintliche Anwesenheit von Silbersalzen geprüft, indem beispielsweise die doppelte oder dreifache Menge Salzsäure, als genügt hätte, die Flüssigkeit zu coaguliren, hinzugefügt wurde und sodann die Menge des gebildeten Chlorsilbers bestimmt wurde. Nun kann aus den Daten, die ich in dieser Mittheilung gebe, ersehen werden, dass ein derartiger geringer Unterschied in den Mengen der Salzsäure keinen erheblichen Einfluss auf die Menge des gebildeten Chlorsilbers ansübt.

Versuch II.

100 ccm colloïdale Silberlösung wurden mit 5 ccm Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.060) coagulirt.

Es wurden ausgefällt:

Versuch III.

100 ccm colloïdale Silberlösung wurden mit 5 ccm rauchender Salzsäure coaguliert.

Es wurden ausgefällt:

Ag	1.9060 g
Ag (als Chlorid)	0.2408 g
	2.1468 g.

Versuch IV.

100 ccm colloïdale Silberlösung wurden mit 50 ccm rauchender Salzsäure coagulirt.

Es wurden ausgefällt:

Ag	1.7034 g
Ag (als Chlorid)	0.4420 g
	2.1454 g

Versuch V.

100 ccm colloïdale Silberlösung wurden mit 100 ccm rauchender Salzsäure coagulirt.

Es wurden ausgefällt:

Ag	1.6251 g
Ag (als Chlorid)	0.5227 g
	2.1478 g.

Salpetersäure und Schwefelsäure üben eine ähnliche Wirkung wie Chlorwasserstoffsäure auf die Lösungen des colloidalen Silbers aus; doch habe ich noch keine quantitativen Versuche in dieser Richtung angestellt.

Eine genügende Erklärung für dieses Verhalten vermag ich gegenwärtig noch nicht zu geben. Bis jetzt konnte weder auf Zusatz von geringen Mengen Chlorwasserstoffsäure, die fast ausschliesslich metallisches Silber ausfällen, Sauerstoffentwickelung beobachtet werden, noch konnte ein Auftreten von Wasserstoff constatirt werden, wenn grössere Mengen Chlorwasserstoffsäure, die eine reichliche Bildung von Chlorsilber veranlassen, hinzugefügt wurden. Der letztere Um-

stand spricht sehr zu Gunsten des Vorhandenseins von Silberoxydul in der Lösung; doch liegt noch immer kein zwingender Grund vor, die Existenz einer colloidalen Form des Silbers anzuzweifeln, namentlich wenn man auch das Gesamtergebniss der Untersuchungen von Muthmann¹⁾, C. Lea²⁾, Prange³⁾, Barus und mir⁴⁾ berücksichtigt.

Mit einem eingehenden Studium dieser Fragen beschäftigt, hoffe ich bald weitere Resultate mittheilen zu können.

Washington, D. C., Laboratorium des U. S. Geological Survey,
October 1891.

**546. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene
und deren Abkömmlinge.**

[III. Abhandlung.]

(Eingegangen am 29. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Campherarten.

1. Theil. Unter Mitwirkung von H. Biltz und A. Cantzler.

In zwei früheren Abhandlungen⁵⁾ habe ich eine allgemeinere Orientirung über die Beziehungen, welche sich in jener Zeit für die Terpene und ihre Oxydationsproducte aus dem gesamten, damals verfügbaren, chemischen und physikalischen Beobachtungsmaterial ableiten liessen, zu liefern gesucht.

In wichtigen Fragen, so zum Beispiel hinsichtlich der Constitution des Japancamphers, der Camphene etc., konnten, da die experimentellen Grundlagen noch unvollständig waren, nur mehr oder weniger wahrscheinliche Vermuthungen ausgesprochen werden. Es war daher mein Bestreben, zur Aufklärung und Entscheidung derartiger unsicherer Verhältnisse durch eigene Experimentalarbeit beizutragen, zweifelhafte Thatsachen zuverlässig festzustellen und durch neue Versuche das Hypothetische auf seine Berechtigung zu prüfen. Es wird meine Aufgabe sein, in dieser und in einigen folgenden Abhandlungen über das bisherige Resultat solcher Versuche zu berichten. Hierbei habe

¹⁾ Diese Berichte XX, 983.

²⁾ Am. Journ. of Science 37, 476; 1889, 38, 47, 129, 237, 241; 1889, 41, 179; 1891.

³⁾ Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 9, 125.

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 145 und 457. 1888.