

445. Th. Poleck und K. Thümmel: Ueber einige neue Silberverbindungen.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]
(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von H. Gutzeit¹⁾ vorgeschlagene und in die zweite Auflage der deutschen Pharmacopoe aufgenommene Prüfung auf Arsen, die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf concentrirte Silbernitratlösung, ist ebenso charakteristisch wie empfindlich.

In einem Reagircylinder wird Zink mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und die auf Arsen zu prüfende Substanz zusammengebracht, in das obere Ende ein Pfropfen von Watte eingeschoben und die Oeffnung mit einem Blatt Filtrirpapier überdeckt, auf dessen Mitte vorher ein Tropfen einer aus gleichen Theilen Silbernitrat und Wasser bereiteten Lösung gebracht worden ist. Bei Gegenwart von Arsen färbt sich die benetzte Stelle zunächst auf der unteren, dann auf der oberen Seite citronengelb, während an der Peripherie des Flecks sich ein braunschwarzer Rand bildet, welcher allmählich nach der Mitte zu sich verbreitert und endlich den ganzen Fleck schwärzt, während dies auf der unteren Seite des Papiers schon weit früher stattgefunden hat. Bei grösseren Mengen Arsen und stürmischer Entwicklung des Gases tritt die gelbe Farbe nur vorübergehend auf, der Fleck wird rasch schwarz. — Wird der Fleck, so lange er noch gelb und nur schwarz umrandet ist, mit Wasser benetzt, so wird er sofort auf seiner ganzen Oberfläche schwarz, gleichzeitig röthet er blaues Lakmuspapier, obgleich die concentrirte Silberlösung neutral reagirt.

Es stellte sich bald heraus, dass Schwefel- und Phosphorwasserstoff ganz ähnliche Flecke hervorrufen, während Antimonwasserstoff sich in etwas abweichender Weise verhält.

Die praktische Verwerthung und das Verständniss des chemischen Vorganges dieser Reaktion machte ein eingehendes Studium derselben nothwendig, welches uns längere Zeit beschäftigte und zur Entdeckung einiger neuen Doppelverbindungen des Silbers geführt hat, von denen allerdings nur ein Theil isolirt und in fester Form erhalten werden konnte.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf concentrirte Silbernitratlösung.

Wenn man ein mit einem Tropfen concentrirter Silberlösung benetztes Papier — wir verstehen unter concentrirter Silberlösung stets eine Lösung von 1 Theil Silbernitrat in 0.7 oder 1 Theil Wasser —

¹⁾ Pharmaceutische Zeitung 1879, S. 263.

der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt, so erscheint ein gelber bis gelblich grüner Fleck, welcher sich mit einem schwarzen Rande umgibt und von diesem aus nach längerer Einwirkung schwarz wird. Wird er mit Wasser benetzt, so verändert sich die gelbe bis gelbgrüne Farbe zunächst nicht, erst nach längerer Zeit geht sie in Schwarz über. Der Fleck zeigt deutlich saure Reaktion. Wendet man statt einer concentrirten Silberlösung eine solche aus 1 Theil Nitrat und 2 Theilen oder mehr Wasser an, so erhält man keine gelbgrüne Färbung des Spiegels, sondern die befeuchtete Stelle wird gleichmässig braunschwarz oder schwarz, je nach der Stärke und Zeit der Einwirkung des Gases.

Zur Isolirung dieser gelben Verbindung wurde in eine concentrirte Silberlösung unter beständigem Schütteln solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, als noch eine Reaktion stattfand, und zwar bis zu dem Zeitpunkt, wo durch das aus der Silberlösung entweichende Gas Jodzinkstärkelösung gebläut wurde. Unter lebhafter Absorption des Gases und beträchtlicher Temperaturerhöhung entstand ein gelbgrüner Niederschlag. Wurde die Silberlösung beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff nicht geschüttelt, so bildete sich um das Gasrohr und an der Wandung der Vorlage schwarzes Schwefelsilber, welches dann beim Schütteln wieder verschwand. Der Niederschlag zersetzt sich beim Auswaschen mit Wasser und mit Alkohol, er wird schwarz durch Abscheidung von Schwefelsilber, während Silbernitrat in Lösung geht. Durch verdünnte Salpetersäure — 1 Theil Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.18 und 2 Theilen Wasser — wird er nicht wesentlich verändert, er lässt sich dann bis auf eine geringe Silberreaktion im Filtrat auswaschen. Bei längerem Auswaschen tritt aber auch hier eine Zersetzung der grüngelben Verbindung ein. Das Filtrat vom Niederschlage reagirt stark sauer, es enthält noch unzersetztes Silbernitrat, aber keine Spur Schwefelsäure, und giebt nach dem Uebersättigen mit Kaliumhydroxyd ein stark ammoniakhaltiges Destillat.

Der lufttrockne Niederschlag verlor bei 150° C. nur 0.54 pCt. an Gewicht und blieb auch bei 180° C. unzersetzt. Er ist dann ein dunkelgrünes Pulver mit einem Stich ins Gelbe, ohne krystallinische Struktur und empfindlich gegen die Einwirkung des Lichts. Durch Wasser wird er in Schwefelsilber und Silbernitrat zerlegt. Beim vorsichtigen Erhitzen entwickeln sich zunächst rothe Dämpfe, gleichzeitig schwärzt sich die Verbindung, bei stärkerem Erhitzen geht dann Schwefel als Schwefeldioxyd fort und endlich bleibt beim starken Glühen mit Hülfe des Gebläses nur metallisches Silber zurück.

Zur Analyse wurde die Verbindung durch Erhitzen mit Königswasser zersetzt, das Silber als Chlorsilber und im Filtrat die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Ein anderer Theil des Niederschlags wurde zur Bestimmung der Salpetersäure vorsichtig erhitzt, so lange

sich noch rothe Dämpfe entwickelten und dann gewogen. Durch starkes Glühen wurde dann das Silber als solches bestimmt.

1.0038 g der Verbindung gaben 1.0373 g Chlorsilber und 0.6138 g Baryumsulfat.

0.9465 g gaben 0.0925 g NO_2 und 0.7330 g Silber.

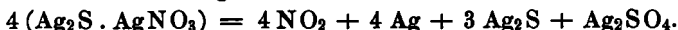
0.8580 g gaben 0.0840 g NO_2 und 0.6600 g Silber.

| | Berechnet für $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$ | Gefunden | | |
|---------------|--|----------|-------|------------|
| | | I. | II. | III. |
| Ag_3 | 77.46 | 77.70 | 77.44 | 76.92 pCt. |
| S | 7.67 | 8.39 | — | — » |
| NO_3 | 14.87 | — | 13.16 | 13.19 » |
| | 100.00 | | | |

Die Verbindung entsteht nach der Gleichung:



und zersetzt sich beim gelinden Erhitzen



Wird durch Fällung erhaltenes Schwefelsilber mit rauchender Salpetersäure anhaltend erhitzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelbes, bis grüngelbes Pulver ab unter Bildung von Silbernitrat und -sulfat. Es ist dies wesentlich die vorstehend beschriebene Doppelverbindung.

Bei Behandlung des Schwefelsilbers mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.18 erfolgt die Oxydation rascher. Auch hier entsteht zuweilen anfangs die Verbindung $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$, oft aber scheidet sich ein violettbraunes, kermesfarbiges Pulver ab, welches beim Kochen mit erneuter Salpetersäure endlich aufgelöst wird. Dieselbe Verbindung wurde durch Eintragen von Schwefel in mässig erwärmte, concentrirte Silberlösung unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd erhalten nach folgender Gleichung:



Zur Darstellung dieser Doppelverbindung trägt man in eine im Wasserbade erwärmte Lösung von 40 Theilen Silbernitrat und 30 bis 35 Theilen Wasser nach und nach 5 Theile reinen Schwefels unter beständigem Umrühren ein. Anfangs scheidet sich grüngelbes Doppelnitrat ab, welches wechselnde Mengen von $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$ enthält. Bei fortschreitender Oxydation durch wiederholtes Befeuchten mit verdünnter Salpetersäure und Eindampfen zur Trockne zersetzt sich das Doppelnitrat vollständig in die Sulfatverbindung des Schwefelsilbers. Sobald kein freier Schwefel mehr vorhanden ist, was durch Behandeln des trocknen Pulvers mit Schwefelkohlenstoff erkannt wird, wäscht man das braunviolette Pulver zuerst mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Theil Salpetersäure und 25 Theile Wasser), schliesslich mit etwas Weingeist aus und trocknet bei 100° im Luftbade.

Die Verbindung ist ein schweres, kermesfarbiges Pulver ohne krystallinische Struktur. Es löst sich beim Kochen in Salpetersäure, wird durch siedendes Wasser in Schwefelsilber und Silbersulfat, durch Chlorwasserstoffsäure in der Kälte in Chlorsilber und Schwefelsilber zerlegt, während im letzteren Falle beim Erhitzen sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Bis 180° erhitzt bleibt die Verbindung unzeretzt, beim Glühen giebt sie Schwefeldioxyd aus und hinterlässt metallisches Silber.

1.6657 g der Verbindung gaben 0.7175 g Ag_2S und 0.8926 g Chlorsilber.

1.5629 g gaben 1.2250 g Silber.

1.9366 g gaben 1.9810 g Chlorsilber und 0.8249 g Baryumsulfat.

| | Berechnet für $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$ | I. | Gefunden II. | III. |
|---------------|---|-------|-----------------|------------|
| Ag_2 | 77.09 | 77.79 | 78.37 | 76.92 pCt. |
| S | 5.72 | 5.56 | — | — » |
| SO_4 | 17.19 | — | — | 17.54 » |
| | <hr/> 100.00 | | | |

Diese beiden Doppelverbindungen des Silbers zeigen grosse Analogie mit den von H. Rose¹⁾ und Jacobsen²⁾ beschriebenen Doppelverbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilbernitrat und -sulfat.

Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf Silbernitrat.

Durch die Arbeiten von Lassaigne³⁾, Simon⁴⁾ und A. W. Hofmann⁵⁾ kennen wir das Verhalten des Arsenwasserstoffs zu einer verdünnten Silbernitratlösung. Es scheidet sich hierbei metallisches Silber ab, während sich arsenige Säure und freie Salpetersäure in der Lösung befinden. Lassaigne benutzte zuerst diese Reaktion zum Nachweis des Arsens. — Ganz anders wirkt Arsenwasserstoff auf eine concentrirte Silberlösung ein. Wie bereits im Eingang des Artikels erwähnt, färbt Arsenwasserstoff bei langsamer Einwirkung ein mit concentrirter Silbernitratlösung betupftes Filtrirpapier citronengelb, während an der Peripherie des Flecks sich ein braunschwarzer Rand bildet und sich gleichzeitig saure Reaktion einstellt. Wenig Salpetersäure verändert die gelbe Farbe nicht, während gröfsere Mengen derselben durch ihren Wassergehalt den Fleck schwärzen. Wird die so benutzte Salpetersäure vorsichtig mit Ammoniak überschichtet, so entsteht an der Be-

1) Pogg. Ann. Bd. 13, S. 67.

2) Pogg. Ann. Bd. 68, S. 410.

3) Journ. Chemie med. Bd. 16, S. 685.

4) Gmelin, Lehrb. d. Chem. Bd. II, S. 758.

5) Ann. Chem. Pharm. 115, 287.

rührungsfläche eine gelbe Zone von Silberarsenit. Mit Wasser befeuchtet wird der gelbe Spiegel des Flecks sofort schwarz. Es ist dies ein prägnanter Unterschied gegenüber den gelben Flecken, welche durch Schwefelwasserstoff entstehen und zunächst durch Wasser unverändert bleiben. Ammoniakgas färbt den Fleck ebenfalls sofort schwarz. Die Grenze für die Entstehung der gelben Färbung ist in der Concentration der Silberlösung, 1 Theil Silbernitrat auf 2 Theile Wasser, gegeben, darüber hinaus, schon bei 3 Theilen Wasser, entsteht ein brauner oder schwarzer Fleck.

Um das Verständniss dieser Reaktionen zu gewinnen, wurden concentrirte Silberlösungen direkt mit Arsenwasserstoff behandelt. Wir benutzten dabei nicht reinen Arsenwasserstoff, sondern entwickelten denselben in gewohnter Weise aus Zink, arseniger Säure und Schwefelsäure oder Salzsäure. Schon die ersten Blasen des Gases färben concentrirte Silberlösung intensiv citronengelb, ohne einen Niederschlag zu bilden, die Flüssigkeit röthet aber sofort Lackmus. Diese Gelbfärbung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei Zusatz von Salpetersäure, ein bis zwei Tage bestehen, dann wird die Lösung farblos und enthält neben arseniger Säure auch Arsensäure, während sich eine entsprechende Menge metallisches Silber abscheidet. Beim Erwärmen wird die gelbe Lösung jedoch sofort entfärbt unter Abscheidung von metallischem Silber. Dasselbe geschieht, wenn die Lösung mit Wasser verdünnt wird, sie schwärzt sich und giebt dann ein farbloses Filtrat. Dieselbe Schwärzung tritt ein, wenn auf die gelbe Lösung Arsenwasserstoff nachhaltig einwirkt. Sie wird nicht durch Ferrosulfat, wohl aber durch metallisches Zink leicht zersetzt. Setzt man zu der gelben Verbindung eine kleine Menge Schwefelwasserstoffwasser, so scheidet sich Schwefelsilber ab, welches sich aber beim Umschütteln fast ganz wieder auflöst, wahrscheinlich unter Bildung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Verbindung.

Wenn man in eine concentrirte Silberlösung vorsichtig fein gepulvertes, reines Arsen in kleinen Portionen einträgt, so färbt sich die Lösung sofort gelb und reagirt sauer durch freie Salpetersäure. Bei grösseren Mengen von Arsen tritt eine heftige Reaction ein, unter Entwicklung von Stickoxyd scheidet sich metallisches Silber ab und bildet sich arsenige Säure. Auch verdünntere Silberlösungen zeigen gegen metallisches Arsen dieselben Erscheinungen, wenn sie im Wasserbade erwärmt werden. — Schliesslich bildet sich diese Verbindung auch, wenn Arsenwasserstoff über Silbernitrat geleitet wird, welches man in einem Rohre schmelzend vertheilt und erkalten gelassen hat. Die ersten Gasblasen rufen die gelbe Färbung hervor, während wenige Sekunden nachher Schwärzung des Silbers eintritt.

Um die fragliche gelbe Arsenverbindung zu isoliren und rein darzustellen, wurden eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten Versuche leider ohne Erfolg angestellt.

Ein rascher Strom Arsenwasserstoff wurde in die unter 0° abgekühlte, concentrirte Silberlösung geleitet. Die ganze Flüssigkeit erstarrte zu einer eigelb gefärbten, krystallinischen Masse, welche sich beim Aufthauen unter Abscheidung von Silber rasch schwärzte.

Als wir unter denselben Verhältnissen der Silberlösung $\frac{1}{4}$ Volumen absoluten Alkohol zusetzten, fand eine Abscheidung von gelben Krystallen statt, welche zwar sofort von der Flüssigkeit getrennt wurden, sich aber beim Abpressen und Trocknen zersetzten.

Sowohl trocknes, wie frisch gefälltes, noch feuchtes Silberarsenit wurden theils mit Silberlösung, theils mit trockenem Silbernitrat zusammengerieben, ohne dass eine Umsetzung in die gelbe Verbindung stattfand.

Da es nicht gelang die gelbe Silberverbindung für die Analyse zu isoliren, so konnte nur die Untersuchung ihrer Zersetzungsprodukte zur Kenntniss ihrer Constitution führen.

Die Thatsache, dass die gelbe Verbindung mit Wasser sich in metallisches Silber zerlegt, während das Filtrat arsenige Säure und freie Salpetersäure neben überschüssigem Silbernitrat enthält, liess über den einzuschlagenden Weg keinen Zweifel. Wurde das relative Verhältniss des abgeschiedenen Silbers zu arseniger Säure und Salpetersäure festgestellt, so war die Zusammensetzung der gelben Verbindung gegeben, auch wenn nur unbestimmte Mengen derselben in Arbeit genommen wurden, wie dies hier nicht anders möglich war.

Wir lösten fast immer 20—25 g Silbernitrat in gleichen Theilen Wasser auf und leiteten in diese Lösung solange Arsenwasserstoff, bis die gelbe Farbe derselben in eine grüngelbe überging. Dann wurde die 5—6fache Wassermenge zugesetzt und das abgeschiedene Silber als solches gewogen. Im Filtrat wurde das Silbernitrat durch Chlor-natrium entfernt und dann die freie Salpetersäure mit $\frac{1}{10}$ Normalkali und die arsenige Säure mit $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung bestimmt, letztere in einem Fall auch als arsensaures Ammon-Magnesium gefällt. Einmal wurde durch Destillation des Filtrats vom Silber mit überschüssigem Kaliumhydroxyd, das entstandene Ammoniak mit Nessler'scher Lösung in dem vortrefflichen Wolff'schen Colorimeter bestimmt. Die Menge des vorhandenen Ammoniaks — 0.001 g — war so gering, dass dessen Bildung für die Entstehung der gelben Verbindung völlig gleichgültig, und sicher nur durch die Einwirkung des freien Wasserstoffs auf die vorhandene Salpetersäure, beziehungsweise das Silbernitrat, bedingt ist.

1. Auf 0.2267 g Silber wurden 0.0089 g Arsen gefunden, mithin wäre das Atom-Verhältniss zwischen Arsen und Silber = 1:6.9.

2. Auf 0.7644 g Silber wurden 0.4216 g NO_3 und 0.0757 g Arsen gefunden. Es verhalten sich daher $\text{As}:\text{Ag}:\text{NO}_3$ wie 1:7:7.

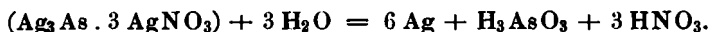
3. Auf 5.8581 g Silber wurden 3.3573 g NO_3 und 0.636 g Arsen gefunden, mithin $\text{As}:\text{Ag}:\text{NO}_3 = 1:6.4:6.4$.

4. Auf 1.9125 g Silber wurden 0.2202 g Arsen gefunden. Atomverhältniss = 1 As:6.05 Ag.

Bei den Analysen 1. und 2. ist etwas zu wenig Arsen gefunden worden, weil die vollständige Trennung der arsenigen Säure vom metallischen Silber, beziehungsweise die Zersetzung der Doppelverbindung nur durch längeres Behandeln mit Wasser zu ermöglichen ist, doch lassen sämmtliche Analysen keinen Zweifel darüber, dass die gelbe Verbindung durch nachstehenden Prozess entsteht:



und ihre Zersetzung durch Wasser durch die Gleichung ausgedrückt wird:



Es liegt also hier eine bisher unbekannte Doppelverbindung des Arsens mit Silbernitrat — $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$ — vor, welche bei starker Abkühlung ihrer Lösung in gelben Krystallen neben Silbernitrat erhalten wurde, welche aber schon beim Trocknen sich zersetzen, in wenig Wasser mit intensiv gelber, bis grüngelber Farbe leicht löslich sind, durch Salpetersäure nicht, wohl aber durch Wasser zersetzt werden, und bei der in Rede stehenden Arsenprobe die gelben Flecke veranlassen.

Ihre Zusammensetzung wurde zweifellos bestätigt durch die in analoger Weise ausgeführte Analyse des Produkts der oben beschriebenen Einwirkung von Arsen auf concentrirte Silberlösung, wobei dieselbe Doppelverbindung entsteht.

Auf 0.6198 g metallischen Silbers wurden 0.150 g Arsen gefunden. Atomverhältniss des Arsens zu Silber = 1:3.

Der Prozess ihrer Entstehung wird hier durch nachstehende Gleichung ausgedrückt:



Diese Verbindung ist völlig analog den vorstehend beschriebenen Doppelverbindungen des Schwefelsilbers, nur spricht sich in ihrer Zusammensetzung der chemische Charakter des dreiwertigen Arsens aus.

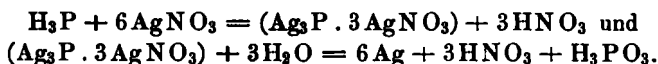
Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf concentrirte Silberlösung.

Phosphorwasserstoff verhält sich gegen concentrirte Silbernitratlösung und gegen damit benetztes Papier in jeder Beziehung wie Arsenwasserstoff. Die benetzte Stelle wird zuerst eigelb, dann umsäumt sie sich zunächst mit einem braunen, später schwarzen Rande und wird schliesslich bei längerer Einwirkung des Gases schwarz. Der gelbe Fleck lässt sich in Nichts von dem Arsenfleck unterscheiden, er wird durch wenig Salpetersäure nicht verändert, dagegen beim Benetzen mit Wasser oder, wenn man ihn Ammoniakdämpfen aussetzt, sofort schwarz. Beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in concentrirte Silbernitratlösung treten ganz dieselben Erscheinungen auf wie bei Arsenwasserstoff, die Analogie ist eine vollständige. Die Lösung färbt sich sofort gelb bis grüngelb und wird schliesslich schwarz. Auch hier gelingt es nicht, die gelbe Verbindung zu isoliren, ihre der Arsenverbindung analoge Zusammensetzung wurde aus der Untersuchung ihrer Zersetzungsprodukte durch Wasser erschlossen.

Bei dem ständigen Arsengehalt des Phosphors eignete sich Phosphorzink und phosphorige Säure nicht zur Darstellung von Phosphorwasserstoff. Es wurde dagegen ein arsenfreies Phosphorwasserstoffgas durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Jodphosphonium erhalten. Wird das Gas unverdünnt in die concentrirte Silberlösung geleitet, so entzündet sich sofort jede Blase. Wir liessen daher während der Operation einen langsamen Kohlensäurestrom durch den Apparat gehen und regelten die Entwicklung des Phosphorwasserstoffs durch tropfenweises Zufliessen der verdünnten Kalilauge. Die Vorlage wurde mit Eis gekühlt und die Operation unterbrochen, sobald die grüngelbe Farbe der Lösung eintrat. Wurde letztere dann mit 20—25 Theilen Wasser verdünnt, so bildete sich ein schwarzer Niederschlag unter schwacher Entwicklung von Stickstoffdioxyd. Nachdem die Flüssigkeit öfter umgerührt war, wurde der Niederschlag nach einigen Tagen abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Salpetersäure oxydirt. Sein Silbergehalt wurde als Chlorsilber und sein Phosphorgehalt als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Im Filtrat wurde das Silbernitrat durch Chlornatrium entfernt, Phosphorsäure und freie Salpetersäure nach Zusatz einer entsprechenden Menge Chlorbaryum nebeneinander nach der Methode von Maly¹⁾ mit $\frac{1}{10}$ Normalkali gemessen, erstere dann durch molybdänsaures Ammon abgeschieden und als Magnesiumpyrophosphat gewogen, während die ihr entsprechenden Cubikcentimeter Normalkalilösung von der Gesamtmenge der verbrauchten Cubikcentimeter abgezogen wurden. Der

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie 15, 417.

Rest derselben entsprach der vorhandenen Salpetersäure. Die Bildung und Zersetzung dieser gelben Phosphorverbindung erfolgt analog jener des Arsens:



Die phosphorige Säure oxydirt sich zum Theil auf Kosten der freien Salpetersäure und des salpetersauren Silbers zu Phosphorsäure, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht.

Auf 2.4504 g Silber wurden 0.0169 g Phosphor im Niederschlag und 0.3030 g Phosphorsäure, entsprechend 0.0958 g Phosphor, und 1.3104 g Salpetersäure im Filtrat gefunden.

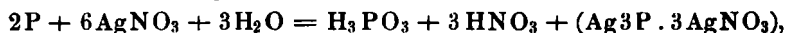
Es verhalten sich daher die Atom- und Molekulargewichte des Phosphors zum Silber und der Salpetersäure = 1:6.2:5.5.

Das fehlende Gewicht an Salpetersäure ist zur Oxydation der phosphorigen Säure verbraucht.

Wenn daher sowohl bezüglich der analogen Eigenschaften und der Entstehung der gelben Verbindung, sowie nach den Resultaten der Analyse ihrer Zersetzungsprodukte kaum ein Zweifel bestehen kann, dass sie auch jene der Arsenverbindung analoge Zusammensetzung, $\text{Ag}_3\text{P} \cdot 3\text{AgNO}_3$, besitzt, so vollzieht sich ihre Zersetzung durch Wasser nicht so glatt, wie beim Arsen. Es bildet sich zuerst immer schwarzes Phosphorsilber und demnächst beginnt ein wechselndes Spiel der Verwandtschaften, indem das Phosphorsilber zu metallischem Silber reducirt, die entstehende phosphorige Säure zu Phosphorsäure auf Kosten eines Theils der freigewordenen Salpetersäure oxydirt wird, so zwar, dass man je nach der Länge der Zeit, in welcher man den schwarzen Niederschlag, welcher bald seine Farbe in Grau ändert, mit dem Wasser in Berührung lässt, stets wechselnde Gemische von Silber und Phosphorsilber im Niederschlag, und gleich wechselnde Menge von phosphoriger und Phosphorsäure in der Lösung findet.

Analog ist das Verhalten des Phosphorsilbers, welches aus einer verdünnten, etwa dreiprocentigen Lösung von Silbernitrat durch Phosphorwasserstoff gefällt wird. In diesem Falle bildet sich zunächst schwarzes Phosphorsilber, während sich in der Flüssigkeit weder phosphorige Säure noch Phosphorsäure nachweisen lässt. Bleibt jedoch der Niederschlag nur kurze Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, so zersetzt er sich, seine Farbe geht in die graue des reducirten Silbers über, und in der Flüssigkeit nimmt die Menge der Phosphorsäure beständig zu, ein Verhalten, welches bei toxikologischen Untersuchungen zur Vorsicht mahnt, um geringe Mengen Phosphor bei Benutzung der Blondlott-Dussart'schen Methode nicht zu übersehen.

Wenn man gewöhnlichen Phosphor in concentrirte Silberlösung einträgt, so scheidet sich sofort Phosphorsilber ab, die Lösung aber färbt sich gelb und reagirt sauer. Es bildet sich daher auch hier, analog dem gleichen Verhalten des Arsens, die gelbe Doppelverbindung nach der Gleichung:

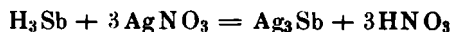


denn die gelbe Lösung, welche freie Salpetersäure enthält, schwärzt sich sowohl beim Verdünnen mit Wasser, wie beim Erwärmen. Rother Phosphor bildet die gelbe Verbindung nicht, es entsteht in der concentrirten Silberlösung neben freier Säure nur Phosphorsilber, die Flüssigkeit bleibt farblos.

Die Analogie in Eigenschaften und Zusammensetzung mit den von H. Rose ¹⁾ beschriebenen Verbindungen des Phosphorquecksilbers mit Quecksilberchlorid und Nitrat ist unverkennbar.

Einwirkung des Antimonwasserstoffs auf concentrirte Silbernitratlösung.

Simon ²⁾ beobachtete, dass beim Einleiten von Antimonwasserstoff in eine verdünnte Silbernitratlösung alles Antimon als Antimon-silber nach der Gleichung



gefällt werde. Ist dem Gase Arsenwasserstoff beigemischt, so bleibt das Arsen als arsenige Säure in Lösung. A. W. Hofmann ³⁾ schlug dies Verhalten zu einer Trennung von Arsen und Antimon vor, indem er gleichzeitig die Zersetzung des Antimonsilbers durch Weinsäure constatirte.

Aus diesem Verhalten des Antimons konnte mit Sicherheit auf die Existenz einer der Arsen- und Phosphorverbindung analogen Doppelverbindung geschlossen werden. Zu ihrer Darstellung war die Verwendung eines Antimonwasserstoffs mit möglichst wenig freiem Wasserstoff geboten, weil letzterer aus concentrirter Silberlösung metallisches Silber in nicht unbedeutender Menge fällt. Die bekannten Methoden der gleichzeitigen Einwirkung von Zink, Schwefel oder Salzsäure und einer Sauerstoff- oder Chlorverbindung des Antimons, die Einwirkung von verdünnten Säuren auf Antimonkalium oder eine Legirung von Zink und Antimon, ferner das von Humpert ⁴⁾ vorgeschlagene Natrium-amalgam in Wechselwirkung mit Antimonchlorid gaben keine befrie-

¹⁾ H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie 1867, I, S. 655.

²⁾ Gmelin, Handbuch der Chemie 1844, II, S. 758.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 287.

⁴⁾ Journal für pract. Chemie, Bd. 94, S. 395.

digenden Resultate. Relativ reines Gas neben wenig freiem Wasserstoff wurde erhalten durch Zusammenkneten von 400 Theilen zwei-procentigen Natriumamalgams mit 8 Theilen frisch reducirten und getrockneten Antimons und successives Behandeln dieser Mischung mit Wasser in einem Gasentwicklungsapparat, durch welchen gleichzeitig ein langsamer Kohlensäurestrom hindurchging.

Beim Einleiten des Gases in eine Lösung von 1 Theil Silbernitrat in 0.7 Theilen Wasser trat schon nach dem Eintritt der ersten Blasen saure Reaction ein, die Flüssigkeit färbte sich gelb und nahm nach einiger Zeit eine grüngelbe Farbe an. Enthält der Antimonwasserstoff zuviel freien Wasserstoff, dann tritt die grüne Farbennuance entweder gar nicht, oder nur sehr vorübergehend auf, dagegen eine Graufärbung von reducirtem Silber. Diese gelbe Doppelverbindung konnte ebensowenig, wie jene des Arsens und Phosphors isolirt werden, ihre Zusammensetzung musste daher auch hier aus ihren Zersetzungsprodukten festgestellt werden.

Zur Analyse wurde die Lösung bei Eintritt der grüngelben Färbung in die 15—20fache Menge Wasser gegossen, wobei sich ein schwarzer Niederschlag absanderte. Die Flüssigkeit wurde dann unter öfterem Umrühren bis 70—80° erwärmt, um die Zersetzung zu vollenden und 24 Stunden bei Seite gestellt. In dem Filtrat wurde nach Beseitigung des überschüssigen Silbernitrats die freie Salpetersäure durch $\frac{1}{10}$ Normalkali und im Niederschlag das Silber als Chlorsilber, das Antimon mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung bestimmt.

1) Auf 0.1768 g Silber wurden 0.1109 g Salpetersäure und 0.0318 g Antimon gefunden. Es verhalten sich daher die Atom- und Molekulargewichte von Antimon, Silber und Salpetersäure = 1 : 6.2 : 6.4.

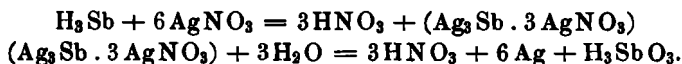
2) Auf 0.2465 g Silber wurden 0.1462 g Salpetersäure und 0.0462 g Antimon gefunden.

$$\text{Mithin Sb : Ag : HNO}_3 = 1 : 5.94 : 6.06.$$

Um nun auch die absoluten Mengen des Silbers und des Antimons in dem Niederschlage kennen zu lernen, wurde derselbe für eine neue Analyse bei 100° getrocknet.

3) Auf 0.3803 g Silber wurden 0.2265 g Salpetersäure und 0.0652 g Antimon gefunden.

Es verhalten sich mithin Sb : Ag : HNO₃ = 1 : 6.5 : 6.6 und in dem Niederschlage würde auf 6 Atome Silber 1 Molekül normale antimonige Säure enthalten sein. Die Bildung und Zersetzung der gelben Verbindung des Antimonsilbers mit Silbernitrat werden daher in nachstehenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:



Die letztere Gleichung setzt in 100 Theilen des Niederschlags voraus:

| | Berechnet | Gefunden |
|---------|-----------|------------|
| Silber | 79.06 | 77.80 pCt. |
| Antimon | 20.93 | 19.05 » |

Der bei 100° getrocknete Niederschlag wird wohl noch nicht ganz wasserfrei gewesen sein, er enthielt keine Antimonsäure.

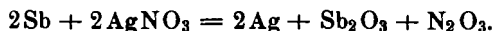
Um auch das Verhalten des metallischen Antimons gegen concentrirte Silbernitratlösung kennen zu lernen, wurden nach und nach 2 g durch Reduktion von Antimonchlorid erhaltenes Antimon in Mengen von 0.01 g in eine abgekühlte Lösung von 5 g Silbernitrat in 3.5 g Wasser eingetragen. Die ersten Mengen von Antimon schwärzen sich durch Bildung von Antimonsilber, die Flüssigkeit reagirt sauer, färbt sich aber nicht gelb. Bald aber tritt bei weiterem Eintragen eine überaus lebhafte Reaction ein. Die Flüssigkeit erwärmt sich, es entwickeln sich Stickstoffoxyde, die schwarze Farbe macht einer grauen Platz und ihre saure Reaction verschwindet vollständig. Die breiartige Masse wird kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung der salpetrigen Säure aufhört und dann mit Wasser das überschüssige Silbernitrat ausgewaschen. Man erhält so nach dem Trocknen bei 100° ein hellgraues Pulver, welchem Salzsäure nur antimonige Säure und keine Spur Antimonsäure entzieht.

Bei der Analyse wurde das Silber als Chlorsilber und das Antimon mit $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung bestimmt.

- 1) 0.8261 g des Präparats gaben 0.4478 g Sb_2O_3 und 0.3290 g Ag.
- 2) 0.7723 g gaben 0.4262 g Sb_2O_3 und 0.3460 g Ag.

| | Berechnet | Gefunden | |
|-----------|-----------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| Sb_2O_3 | 57.21 | 54.21 | 55.18 pCt. |
| 2 Ag | 42.77 | 39.82 | 44.80 » |

Es entsteht also in dieser Reaction nicht die gelbe Doppelbindung wie beim Arsen, Phosphor und Schwefel, sondern im Anfang derselben wohl Ag_3Sb , welches aber rasch reducirt wird. In nachstehender Gleichung findet dieser Prozess seinen Ausdruck:



Die durch die Analyse gefundenen Zahlen entsprechen annähernd dem Verhältniss von 2 Atomen Silber zu einem Molekül Sb_2O_3 .

Wird eine verdünnte Silbernitratlösung, etwa 1:80, mit metallischem Antimon bei Wasserbadwärme behandelt, so bildet sich nur Antimonsilber, während die Flüssigkeit von freier Salpetersäure sauer reagirt.

Was nun den sichtbaren Verlauf der Einwirkung des Antimonwasserstoffs auf mit concentrirter Silberlösung benetztes Papier anbelangt, so färbt sich die betupfte Stelle an ihrer Peripherie dunkelbraunroth bis schwarz, während sich der Spiegel des Flecks je nach Dauer oder Intensität der Reaction entweder gar nicht, oder nur schwach grau färbt, saure Reaction annimmt und durch Ammoniak geschwärzt wird. Ist die Silberlösung verdünnter, 1 Theil Nitrat in 2 Theile Wasser, so wird der Spiegel braunroth, bei 1 Theil Nitrat in 3 und mehreren Theilen Wasser wird er schwarz.

Einwirkung von Wasserstoff auf concentrirte Silberlösung.

Da sämmtliche zu vorstehend beschriebenen Versuchen benutzten Gase mehr oder weniger freien Wasserstoff enthielten, so war es von Interesse, die Einwirkung dieses Gases auf concentrirte Silberlösung zu studiren.

Setzt man ein mit dieser Lösung betupftes Filtrirpapier der Einwirkung von reinem Wasserstoff aus, so bildet sich nach einiger Zeit um den Fleck ein schwach bräunlich gefärbter Ring, während der innere Raum ungefärbt bleibt. Befeuchtet man einen solchen Fleck mit Wasser, so bleibt er unverändert, röthet aber blaues Lakmuspapier.

Es wurde in eine concentrirte Silberlösung so lange Wasserstoffgas geleitet, als noch eine Abscheidung von metallischem Silber stattfand. Eine Bildung von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs konnte bei der Operation nicht beobachtet werden. Das durch die Silberlösung strömende Gas färbte weder Jodzinkstärkelösung, noch Ferrosulfatlösung. Die Silberlösung reagirte aber nach kurzer Zeit sauer und gab mit einem Ueberschuss von Kaliumhydroxyd in der Wärme behandelt ein ammoniakhaltiges Destillat. — Silberlösungen mit einem geringeren Gehalt an Nitrat, auch noch bei 1 Theil auf 10 Theile Wasser gaben dasselbe Resultat, wenn auch in schwächerem Grade.

Die vorstehend beschriebenen Doppelverbindungen des Silbers zerfallen in zwei Gruppen, in die eine Gruppe des Schwefelsilbers, welches sich zu einem Molekül mit einem Molekül Silbernitrat und Silbersulfat verbindet — dieses Verhalten lässt zweifellos auf analoge Verbindung des Selens und Tellurs schliessen —, und in eine zweite Gruppe, in welcher je ein Molekül Ag_3As , Ag_3P und Ag_3Sb mit drei Molekülen Silbernitrat vereinigt ist. Wie zu erwarten war, zeigten diese letzteren Doppelverbindungen die grösste Analogie in ihren Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten.

Was ihre Verwerthung für analytische Zwecke anbelangt, so ist die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf concentrirte Silberlösung eine ebenso charakteristische wie empfindliche und dabei überaus einfach

und rasch ausführbare Reaktion zum Nachweis der kleinsten Mengen Arsen, wenn sie in der Eingangs dieser Arbeit beschriebenen Weise angestellt wird. Die charakteristischen, ei- bis citronengelben Flecke der Arsenverbindung mit ihrem braunschwarzen Rande werden beim Benetzen mit Wasser sofort schwarz, während die durch Schwefelwasserstoff entstandenen, etwas mehr grünlichgelben Flecke durch Wasser zunächst völlig unverändert bleiben und die Flecke der Antimonverbindung im braunen Rande einen grauweißen Spiegel zeigen.

Nur die durch die Phosphorverbindung veranlassten Flecke sind weder in ihrer Farbe, noch in ihrem Verhalten gegen Wasser von den Flecken des Arsens zu unterscheiden. Da aber alle hier in Betracht kommenden Phosphorverbindungen, Phosphormetalle, Hypophosphite und phosphorige Säure durch Behandeln mit Chlor oder Brom sich leicht zu Phosphorsäure oxydiren lassen, und diese durch nascirenden Wasserstoff nicht zu Phosphorwasserstoff reducirt wird, während dies bei der Arsensäure der Fall ist; so kann in den gewiss nur selten vorkommenden Fällen die in Frage stehende Phosphorverbindung leicht aus dem Untersuchungsobjekt beseitigt werden, ohne die Erkennung des Arsens irgend wie zu beeinträchtigen. Etwa vorhandener Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure können in der Lösung leicht durch Zusatz von ein Paar Tropfen Jodlösung bis zur Gelbfärbung entfernt werden, wie dies die deutsche Pharmacopoe bereits vorschreibt. Im Uebrigen müssen natürlich auch bei dieser Arsenprobe alle Bedingungen wie bei der Benutzung des Marsh'schen Apparats eingehalten werden, namentlich sind salpetersaure Salze im Untersuchungsobjekt vorher zu beseitigen.

Was noch die Empfindlichkeit dieser Arsenprobe anbelangt, so gaben 0.006 mg arseniger Säure, entsprechend 0.005 mg Arsen nach 15 bis 20 Minuten noch einen deutlich erkennbaren gelben Fleck, welcher durch Wasser, wenn auch nicht schwarz, so doch noch braun gefärbt wurde. Bei 0.015 mg Arsen tritt die charakteristische Gelbfärbung bereits nach 5 Minuten auf und der Fleck wird beim Benetzen mit Wasser schwarz. Dagegen soll der Marsh'sche Apparat noch den Nachweis von 0.01 mg Arsen gestatten¹⁾. Bei mehrfach angestellten Versuchen wollte es erst bei 0.04 mg Arsen gelingen, einen deutlichen Spiegel im Glasrohr zu erhalten, aber mit demselben konnten keine weiteren Versuche behufs Feststellung seiner Identität angestellt werden.

Breslau, Laboratorium des Professor Poleck.

¹⁾ Otto, Anleitung zur Ausmittlung der Gifte, 1875, S. 121.