

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur auf 40—50° erwärmten Lösung des Natriumsalzes in schweren, käsigen, gelben Flocken aus, die mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurden. Da das Salz in Wasser etwas löslich ist, wird die Ausbeute niemals quantitativ. In trockenem Zustande erscheint das Salz als amorphes, gelbes Pulver.

0.325 g Sbst.: 0.0663 g Ag. — 0.2005 g Sbst.: 0.297 g CO₂, 0.0957 g H₂O. — 0.1802 g Sbst.: 0.2659 g CO₂, 0.087 g H₂O. — 0.0996 g Sbst.: 11.3 ccm N (21°, 737 mm). — 0.6393 g Sbst.: 0.1261 g Ag. — 0.2914 g Sbst.: 0.0659 g Ag.

Gef. Ag 20.40, 19.72, 22.61, C 40.39, 40.24, H 5.30, 5.31, N 12.52.

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung der freien Lysalbinsäure zu:

C 50.75, 50.55, H 6.66, 6.73, N 15.72.

356. C. Paal: Ueber colloïdales Silberoxyd.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1902.)

Die in der vorstehenden Mittheilung angeführten Schwermetallsalze der Protalbinsäure und Lysalbinsäure zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich in ätzenden und kohlen-sauren fixen Alkalien zu lösen. In diesen Lösungen ist das Schwermetall durch die üblichen analytischen Reagentien nicht nachweisbar. Dieses eigenartige Verhalten findet sich auch bei verschiedenen nativen Eiweissstoffen, die sich mit Schwermetallsalzen zu in Wasser unlöslichen Schwermetall-Eiweissverbindungen umsetzen. Letztere lösen sich in wässrigen Alkalien, und das in Lösung befindliche Schwermetall kann nun durch die gebräuchlichen Fällungsmittel nicht abgeschieden werden, eine Eigenschaft, die in neuerer Zeit auch praktische Anwendung zur Darstellung von Eisen und Silber enthaltenden Arzneimitteln gefunden hat.

Zur Erklärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens der Schwermetall-Alkali-Verbindungen der Proteinstoffe nahm man an, dass das Schwermetall im Proteïn-molekül in sogenannter »organischer Bindung«, also in nicht ionisirbarer Form enthalten sei, wie dies bei den zahl-reichen, wohldefinierten, metallorganischen Verbindungen der Fall ist.

Das eingehende Studium meiner Präparate hat mich zu einer anderen Auffassung der Form geführt, in der das Schwermetall in den alkalischen Lösungen der Protalbin- und Lysalbin-Säure und in alkalihaltigen Lösungen der Proteinstoffe im allgemeinen enthalten ist.

Bei Anwendung der genuinen Eiweissstoffe, die überaus veränderlich sind, leicht coaguliren, nicht diffundiren und durch Säuren und Alkalien rasch tiefer greifende Zersetzung erleiden, war vorauszu sehen, dass sich dem Versuche, diese Frage auf experimentellem Wege zur Entscheidung zu bringen, grosse Schwierigkeiten in den Weg stellen würden. Ein geeigneteres Versuchsmaterial boten die Protalbin- und Lysalbin-Säure, welch' Letztere relativ leicht diffusibel und in wässriger Lösung weder durch Alkalien, noch durch Säuren fällbar ist.

Wie in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilt wurde, setzen sich die Alkalisalze der beiden Säuren in wässriger Lösung mit Schwermetallsalzen unter Bildung von Niederschlägen um, die in Wasser meist schwer oder garnicht löslich sind. In diesen Fällungen liegen wirkliche Schwermetallsalze der betreffenden Säuren vor, in denen die Schwermetallatome an Stelle des ursprünglich vorhandenen Alkalis getreten sind, wie aus der Fähigkeit zur Bildung von Estern¹⁾ (aus dem Silbersalz und Halogenalkylen) hervorgeht. Auch werden sie, wie alle Schwermetallsalze organischer Säuren, durch Mineralsäuren zersetzt. Unterwirft man das mit einer Mineralsäure versetzte Salz (z. B. das Eisensalz der Protalbinsäure mit Salzsäure, das Silbersalz mit Salpetersäure) der Dialyse gegen Wasser, so lässt sich schon nach kurzer Zeit Eisenchlorid bezw. Silbernitrat im Diffusat nachweisen. Werden dagegen die Schwermetallsalze der Protalbin- und Lysalbin-Säure in ätzendem oder kohlen saurem Kalium oder Natrium gelöst und dialysirt, so ist auch bei wochenlanger Dauer des Versuches nicht eine Spur des Schwermetalls im Aussenwasser des Dialysators nachzuweisen, wohl aber finden sich protalbinsaures und noch mehr lysalbinsaures Alkali im Diffusat vor. Wäre das Schwermetall nach der bisherigen Annahme in »organischer« Bindung in den beiden Säuren vorhanden, so müsste es mit diesen zugleich diffundiren. Dass die Schwermetallatome nicht in fester »organischer« Bindung an der Protalbin- und Lysalbin-Säure haften, geht auch aus folgendem Verhalten hervor: Löst man das Silbersalz einer der beiden Säuren statt in fixen, ätzenden oder kohlen sauren Alkalien in wässrigem Ammoniak und bringt die Lösung in einen Dialysator, so findet man schon nach kurzer Zeit Silber als Silberoxyd-Ammoniak im Aussenwasser. Durch einen besonderen Versuch habe ich mich überzeugt, dass eine Lösung von Silberoxyd in Ammoniak diffundirbar ist. Bei der Lösung von protalbin- und lysalbin-saurem Silber mit Ammoniak muss also das Silber als Silberoxyd frei geworden und in Lösung gegangen sein.

Bei Annahme einer festen, sogenannten organischen Bindung ist nicht einzusehen, warum Ammoniak das Silber aus den Molekülen der

¹⁾ Ueber diese Ester soll demnächst berichtet werden.

beiden Eiweiss-Spaltungsproducte herauslösen sollte, während Natronlauge und Natriumcarbonat keine Ausscheidung bewirken.

Wird ferner die Lösung des Silbersalzes einer der beiden Säuren in fixen Alkalien mit Hydrazinhydrat versetzt, so tritt sofort Reduction unter Aufschäumen (Stickstoffentwicklung) ein. In organischer Bindung befindliches Silber sollte durch dieses Reagens nicht angegriffen werden.

Ein ganz ähnliches Verhalten wie die Silbersalze gegen Ammoniak, zeigen die entsprechenden Zinksalze gegen ätzende Alkalien, in denen sie sich leicht lösen. Lässt man diese Lösungen an der Luft stehen, oder unterwirft man sie der Dialyse, so wird nach einiger Zeit in Folge Absorption der atmosphärischen Kohlensäure unlösliches Zinkhydroxyd abgeschieden. Nimmt man aber an Stelle der ätzenden Alkalien Natrium- oder Kalium-Carbonat, welche Zinkhydroxyd bekanntlich nicht lösen, so tritt vollständige Lösung der beiden Zinksalze ein, und eine Ausscheidung von Zinkcarbonat findet nicht statt. Dieses Verhalten ist ebenfalls nur erklärlich unter der Voraussetzung, das das Zink als Zink-Hydroxyd oder Carbonat in der alkalischen Lösung vorhanden sei. Ersteres wird von dem im Ueberschuss vorhandenen Aetzalkali als Zinkat gelöst und dieses durch die Kohlensäure der Luft zerlegt. Mit der Annahme einer festen organischen Bindung des Zinks ist das Verhalten gegen ätzende Alkalien einerseits, gegen Kohlensäure andererseits jedenfalls nicht verträglich.

Wird die Lösung des Silbersalzes der Protalbin- oder Lysalbin-Säure in Natrium- oder Kalium-Hydroxyd weiter mit Silbernitrat-Lösung versetzt, so tritt Fällung ein, die sich, wenn neuerdings Natron- oder Kali-Lauge zugegeben wird, wieder löst. Durch abwechselnden Zusatz von Silbernitrat und Natronlauge gelingt es, ausserordentlich silberreiche Lösungen darzustellen, die sich nach Entfernung des überschüssigen Aetznatrons und Natriumnitrats mittels Dialyse, wobei das Silber nicht diffundirt, auch in fester, wasserlöslicher Form gewinnen lassen. Es wurden so Präparate mit über 70 pCt. Silbergehalt dargestellt (s. u.).

Bei dem hohen Molekulargewicht der beiden Eiweisspaltungs-Producte erscheint es vollkommen ausgeschlossen, dass es sich hierbei um Salze oder Substanzen, in denen das Silber in organischer Bindung am Molekül der Säuren haftet, handeln könnte.

Nicht nur hochprocentige, silberhaltige Präparate lassen sich auf diese Weise darstellen; es können, wenn man zur alkalischen Lösung des ursprünglichen Silbersalzes nun nicht mehr Silbernitrat, sondern abwechselnd irgend ein Schwermetallsalz (Cu-, Hg-, Fe-Salz etc.) und Natronlauge hinzufügt, wasserlösliche Producte gewonnen werden, welche gleichzeitig Silber, Kupfer, Quecksilber, Eisen u. s. w. in beliebiger Variation enthalten.

Das vorstehend geschilderte Verhalten der Silbersalze von Protalbin- und Lysalbin-Säure führt mit Nothwendigkeit zu dem Schlusse, dass beim Auflösen dieser Salze in ätzenden, fixen Alkalien das Schwermetall in Form seines Hydroxyds bezw. Oxyds durch das Alkali verdrängt und in Folge einer specifischen schützenden Wirkung der beiden Eiweissderivate nicht unlöslich abgeschieden wird, sondern colloïdal gelöst bleibt.

Damit erklärt sich auch die Möglichkeit, wie vorstehend angeführt, Producte mit sehr hohem Gehalt an Schwermetall-Hydroxyd- bezw. -Oxyd und Gemische derartiger Hydroxyde und Oxyde darzustellen. Die zugeführten Schwermetallsalze setzen sich mit dem Alkalihydrat zu Alkalisalz und Schwermetallhydroxyden um, und diese bleiben unter dem Einfluss der beiden Eiweisspaltungs-Producte in colloïdaler Form gelöst.

Dass chemische Umsetzungen, die in rein wässriger Lösung zur Bildung unlöslicher oder schwer löslicher Niederschläge führen, bei Gegenwart von colloïdalen Stoffen anorganischer oder organischer Natur derart beeinflusst werden, dass nun keine Fällungen entstehen, sondern dass der durch den chemischen Process entstehende Körper in colloïdaler Lösung erhalten wird, ist wiederholt beobachtet worden. In besonderem Maasse zeigt sich diese Eigenschaft bei Proteïnstoffen, wie Eiweiss und Gelatine. So fand z. B. Lottermoser¹⁾, dass die durch Elektrolyse (Kochsalz) bewirkte Ausscheidung von unlöslichem Silber aus colloïdalen Silberlösungen je nach Umständen verzögert oder ganz verhindert wird, wenn zur Silberlösung etwas Eiweiss gegeben wurde. Aehnliche Beobachtungen machte dieser Forscher auch beim colloïdalen Quecksilber²⁾. Lobry de Bruyn³⁾ stellte eine grössere Anzahl colloïdaler, anorganischer Stoffe in Gelatine-lösung dar. Von Zsigmondy⁴⁾ und von J. Bredig⁵⁾ wurde die fällungshemmende Wirkung von Gelatine und anderen Colloïden gegenüber wässrigen Lösungen von colloïdalem Gold festgestellt.

Die oben erwähnte Fähigkeit alkalischer Lösungen von Protalbin- und Lysalbin-Säure, gewisse Metallhydroxyde in colloïdaler Form in sich aufzunehmen, muss auf die Anwesenheit colloïdaler Umwandlungsproducte des Eialbumins in den genannten Säuren zurückgeführt werden. Im Gegensatz zum unveränderten Eialbumin sind die in der Protalbin- und Lysalbin-Säure enthaltenen Colloïde nur schwierig coagulirbar, und ihr Hydrogel wird durch Alkalien leicht wieder in

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 56, 241. ²⁾ *ibid.* 57, 484.

³⁾ Chem. Centralblatt 1900 II, 888.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 14 [1901], 1010.

⁵⁾ Anorgan. Fermente (Leipzig, 1901), 29.

das Hydrosol übergeführt (s. die vorhergehende Mittheilung). Da sich ferner die freie Protalbin- und Lysalbin-Säure, Erstere schwierig und unvollständig, Letztere leicht und vollständig, in Wasser lösen, und beide Substanzen auch mit ätzenden und kohlelsauren Alkalien wasserlösliche Salze bilden, so muss die unbekannte, colloïdale Säure auch in festem Zustande als Hydrosol existiren können. Wie in der vorstehenden Abhandlung erwähnt, diffundirt die Protalbinsäure in Wasser nur schwierig und unvollständig; sie wird also den colloïdalen Körper in reichlicherer Menge enthalten als die Lysalbinsäure, die viel diffusibler ist. Damit steht das optische Verhalten wässriger Lösungen der Alkalisalze beider Säuren in Uebereinstimmung. Die Flüssigkeiten zeigen, und zwar die Lösungen der Protalbinsäure in höherem Maasse als jene der Lysalbinsäure, diffuse Zerstreung eines einfallenden Lichtbündels, und das zerstreute Licht ist polarisirt¹⁾.

Colloïdales Silberoxyd mit protalbinsaurem Natrium.

Protalbinsaures Natrium wurde in der 10—15-fachen Menge Wasser gelöst und zur heissen Flüssigkeit so lange Silbernitratlösung gegeben, als noch Fällung eintrat. Das protalbinsaure Silber (s. die vorhergehende Mittheilung) wurde mit kaltem Wasser gewaschen, wobei ein geringer Theil des Salzes in Lösung ging. Hierauf verreibt man das Salz noch feucht mit Wasser zu einem Brei und giebt in kleinen Antheilen Natronlauge bis zur vollständigen Lösung hinzu, die sehr rasch eintritt. (Selbstverständlich kann auch das getrocknete Salz verwendet werden, da es aber schwierig benetzt wird, dauert der Lösungsprocess etwas länger.) Man erhält so eine im auffallenden Licht undurchsichtige, bräunlich graue, scheinbar milchig getrübe Flüssigkeit, die aber im durchfallenden Licht in dünner Schicht vollkommen klar und durchsichtig ist und bräunliche Farbe besitzt. Wird diese Lösung dialysirt, so sind im Aussenwasser wohl etwas freie Natronlauge und protalbinsaures Natrium, aber nicht eine Spur Silber nachweisbar.

Versetzt man eine Probe der Lösung mit Ammoniak, so wird sie sofort durchsichtig und zeigt nun die hellgelbe Farbe des gelösten protalbinsauren Natriums. Unterwirft man diese ammoniakalische Lösung der Diffusion gegen Wasser, so ist schon nach kurzer Zeit Silber in das Diffusat übergegangen.

Durch Zusatz von Chlornatrium zur ursprünglichen Lösung wird sie ebenfalls aufgehellt, zuerst opalisirend, dann milchig, ohne

¹⁾ Ich bin Hrn. Prof. C. G. Schmidt, der es mir ermöglicht hat, die diesbezüglichen optischen Versuche im hiesigen physik. Institut auszuführen, zu bestem Danke verpflichtet.

dass sich Chlorsilber abscheidet. Natriumphosphat bewirkt eine Aenderung des Farbentons nach gelb hin. Jodkalium ruft ebenfalls intensive milchige Trübung hervor; im durchfallenden Licht ist die Lösung dunkelgelb und klar. Schwefelammonium erzeugt eine schwarzbraune Färbung. Die Abscheidung von Schwefelsilber tritt auch in der Wärme nicht ein.

Wird die frischbereitete Lösung von protalbinsaurem Silber in Natronlauge längere Zeit im Dunkeln stehen gelassen, so geht die gelbbraune Farbe allmählich in ein tiefes Schwarzbraun über, ohne dass sich jedoch ein Niederschlag bildet.

Diese Lösung wird von Ammoniak ebenfalls aufgehellt; der Farbenumschlag findet aber nicht nach hellgelb statt, sondern es zeigt sich eine leuchtend gelbbraune Färbung.

Versetzt man die alkalische Lösung des protalbinsauren Silbers vorsichtig mit verdünnter Essigsäure, so entsteht ein fast weisser, flockiger Niederschlag, der sich auf weiteren Zusatz der Säure wieder löst. Unterwirft man diese Lösung der Dialyse gegen Wasser, so lässt sich bald in diesem diffundirtes Silber (als Acetat) nachweisen.

Giebt man aber vor der Dialyse zur essigsäuren Lösung Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, so ist im Diffusat kein Silber enthalten.

Das vorstehend geschilderte Verhalten, wie auch die optischen Eigenschaften der Lösungen deuten darauf hin, dass das Silber nicht in organischer Bindung an dem protalbinsauren Alkali haften kann, sondern dass es in colloïdaler Form vorhanden sein muss. Da es durch Zusatz von Ammoniak oder Essigsäure diffusibel wird, so muss es als Verbindung existiren, die von den genannten Reagentien in wirkliche Lösungen (Silberoxyd-Ammoniak, bezw. Silbernitrat) übergeführt wird.

Da ferner die Farbe der frisch dargestellten Lösung von protalbinsaurem Silber in Natronlauge bei längerem Stehen auch bei völligem Lichtabschluss von hellbraun in schmutzigbraun übergeht, ohne dass mit diesem Farbenumschlag eine Aenderung im Verhalten gegen die verschiedenen, vorstehend angeführten Reagentien verbunden ist, so nehme ich an, dass in der frisch bereiteten alkalischen Lösung das Silber als colloïdales Silberhydroxyd vorhanden ist, das sich erst allmählich zu schwarzbraunem, colloïdalem Silberoxyd anhydrisirt.

Man könnte gegen diese Annahme den Einwand geltend machen, dass sich beim Lösen des protalbinsauren (und lysalbinsauren) Silbers in Natronlauge in der ersten Phase ein Salz oder Doppelsalz der Protalbinsäure (bezw. Lysalbinsäure) bilde, das gleichzeitig Silber und Natrium enthält, aus dem sich erst allmählich das schwarzbraune,

colloïdale Silberoxyd unter dem Einfluss des überschüssigen Alkalis abspalte.

Gegen diese Deutung spricht aber die Thatsache, dass die Lösungen sofort nach dem Zusatz des Alkalis das charakteristische Aussehen colloïdaler Flüssigkeiten zeigen, so die Undurchsichtigkeit bzw. die milchige Trübung im auffallenden und die vollkommene Durchsichtigkeit dünner Schichten im durchfallenden Licht. Ferner spricht dagegen die Beobachtung, dass völlig ausgewaschenes protalbinsaures bzw. lysalbinsaures Silber, in Wasser suspendirt, trotz ihrer Schwerlöslichkeit bei der Dialyse geringe Mengen Silber diffundiren lassen, während die alkalischen Lösungen der beiden Silber-salze diese Erscheinung nicht mehr zeigen. Wären in den alkalischen Lösungen gemischte Silber-Natrium-Salze vorhanden, so müssten sie diffusibles Silber enthalten, was aber in Wirklichkeit nicht zutrifft.

Mit der Annahme, dass beim Auflösen des Silbersalzes der Protalbinsäure (und Lysalbinsäure) in Aetznatron sich zuerst colloïdales Silberhydroxyd und aus diesem das Oxyd bilde, steht auch das vorher geschilderte Verhalten gegen Chlornatrium, Jodkalium, Schwefelammonium etc. in Einklang, die sich mit dem Hydroxyd bzw. Oxyd umsetzen, wobei colloïdales Chlorsilber, Jodsilber, Schwefelsilber etc. entstehen.

Es wurde bereits erwähnt, dass die durch längeres Stehen sich bildende dunkle Lösung von colloïdalem Silberoxyd auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr hellgelb wie die frisch bereitete wird, sondern dass die Farbe von schwarzbraun in hellgelbbraun übergeht.

Dies rührt daher, dass beim Stehen der Lösung neben der Anhydrisirung des Silberhydroxyds zu Oxyd auch eine, allerdings geringfügige, Reduction des Silberoxyds bzw. Hydroxyds zu colloïdalem Silber stattfindet, das durch seine Beständigkeit gegen Ammoniak, die übrigen Alkalien, verdünnte Säuren und Neutralsalze gekennzeichnet ist. So lange noch Silberoxyd in der Lösung vorhanden ist, wird die Eigenfarbe des colloïdalen Silbers durch die des Oxyds verdeckt; sie tritt aber hervor, sowie das colloïdale Silberoxyd durch Ammoniak in farbloses Silberoxyd-Ammoniak übergeführt wird. Der Uebergang von colloïdalem Silberoxyd in colloïdales Silber geht sehr rasch vor sich, wenn die alkalische Lösung erwärmt wird, fast augenblicklich auf Zusatz eines Reductionsmittels, z. B. Hydrazinhydrat (s. d. Abhndlg. über colloïd. Silber, S. 2224).

Wird die durch Auflösen von protalbinsaurem Silber in der eben nöthigen Menge Natronlauge gewonnene Flüssigkeit in überschüssigen Alkohol eingetragen, so scheidet sich ein fast rein weisser, käsiger flockiger Niederschlag aus, der ein Gemisch von colloïdalem Silberhydroxyd mit protalbinsaurem Natrium darstellt. Er färbt sich allmählich bräunlich in Folge partieller Bildung von col-

loïdalem Silberoxyd und Silber. Doch lassen sich auf diese Weise Präparate erhalten, welche erheblich heller gefärbt sind, als die mittels Dialyse erhaltenen (s. u.). Die durch Fällung mit Alkohol gewonnenen Producte bewahren ihre Löslichkeit in Wasser auch nach dem Trocknen und liefern Lösungen, die sich von den schwarzbraunen des colloïdalen Silberoxyds durch ihre hellbräunliche Farbe unterscheiden. Es ist daher anzunehmen, dass auch die in vacuo getrockneten Präparate im Wesentlichen das feste Hydrosol des Silberhydroxyds enthalten.

Zur Gewinnung eines derartigen Präparates wird protalbinsaures Natrium mit Silbernitrat in der Wärme gefällt, der Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen, bis im Filtrat mit Diphenylamin und Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr eintritt, und das noch feuchte protalbinsaure Silber durch vorsichtigen Zusatz von reiner, verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht.

Die so erhaltene, wenn nöthig filtrirte Flüssigkeit trägt man unter Schütteln in das 8—10-fache Volumen absoluten Alkohols ein. Es scheidet sich ein fast weisser, käsig-flockiger Niederschlag ab, der sich ziemlich rasch zu Boden setzt. Das so erhaltene Gemisch von colloïdalem Silberhydroxyd und protalbinsaurem Natrium wird mit absolutem Alkohol decantirt, abfiltrirt und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Es empfiehlt sich, sämtliche Operationen bei künstlicher Beleuchtung auszuführen, doch lässt sich auch bei Ausschluss des Sonnenlichts nicht vermeiden, dass sich die Fällung mehr und mehr braun färbt. Das Präparat stellt in trockenem Zustande eine bräunliche, amorphe, zerreibliche Masse dar, die sich leicht und vollständig in Wasser löst.

Für die Analyse wurden sämtliche Präparate bei 100° in vacuo getrocknet. Die Bestimmung des Silbers und Natriums geschah in der so getrockneten Substanz.

I. 0.5214 g Sbst.: 0.0382 g H₂O. — 0.4802 g Sbst.: 0.0712 g Ag, 0.0826 g Na₂SO₄.

Gef. Ag 14.83, Na 5.58, H₂O (bei 100° in vacuo) 7.32.

Das vorstehend beschriebene Präparat behielt seine Wasserlöslichkeit auch nach dem Erhitzen auf 100° im luftverdünnten Raum; doch war hierbei jedenfalls das Hydroxyd in Silberoxyd übergegangen, worauf auch die dunkelbraune Färbung hindeutete, welche die Substanz nach dem Erhitzen angenommen hatte.

Zur Darstellung von colloïdalem Silberoxyd enthaltenden Präparaten wurde die Fällung von protalbinsaurem Silber, nachdem sie von der Mutterlauge durch Filtration getrennt worden war, ohne weitere Reinigung in überschüssiger Natronlauge gelöst und die Lösung von freiem Alkali und Natriumnitrat durch Diffusion gegen Wasser im Dunkeln befreit. Bei täglich 1—2-maliger Erneuerung des

Aussenwassers ist die Flüssigkeit nach 3 Tagen frei von überschüssigem Alkali. Die Anhydrisirung des primär gebildeten Silberhydroxyds zum Oxyd scheint bei Anwesenheit von freier Natronlauge rascher vor sich zu gehen, als wenn nur die zur Lösung des Silbersalzes eben nöthige Menge Alkali zugesetzt wird. Die mittels Dialyse gereinigte Lösung des colloidalen Oxyds stellt eine tief schwarzbraune, undurchsichtige Flüssigkeit dar, die sich in dünner Schicht vollkommen klar und durchsichtig erweist. Sie enthält neben dem colloidalen Silberoxyd unvermeidlicher Weise auch etwas colloidales Silber.

Die Lösung wurde im evacuirten Exsiccator bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne gebracht und so in Form schwarzer, glänzender, spröder Lamellen erhalten, die sich in Wasser langsam in der Kälte, rascher und reichlich in der Wärme lösen. Sehr geringe Mengen Substanz genügen, um eine grosse Quantität Wasser in eine dunkle, undurchsichtige Flüssigkeit zu verwandeln.

II. 0.6178 g Stbst.: 0.0311 g H₂O. — 0.5815 g Stbst.: 0.0852 g Ag, 0.0396 g Na₂SO₄.

Gef. Ag 14.65, Na 2.16, H₂O (bei 100° in vacuo) 5.03.

Da bei der Dialyse kein Silber, wohl aber etwas protalbinsaures Natrium wegdiffundirt, so zeigen die Präparate einen höheren Silbergehalt als dem Ausgangsproduct — dem protalbinsauren Silber — entspricht.

Wie schon erwähnt, gelingt es, Präparate mit sehr hohem Gehalt an colloidalen Silberoxyd dadurch darzustellen, dass man entweder zur wässrigen Lösung des protalbinsauren Natriums einen Ueberschuss von Natronlauge setzt und hierauf die einem bestimmten Procentgehalt entsprechende Menge Silbernitratlösung hinzufügt, oder dass man abwechselnd solange Silbernitrat und Natronlauge in kleinen Antheilen zugiebt, bis in einer herausgenommenen Probe sich auf weiteren Zusatz von Silberlösung und Natronlauge ein Niederschlag von Silberoxyd zu bilden beginnt. Da Letzteres sich nur sehr langsam absetzt und in Folge seiner feinen Vertheilung durch jedes Filter geht, so empfiehlt es sich, in einer Probe die Menge von Silbernitrat zu ermitteln, bei welcher die Ausscheidung von unlöslichem Silberoxyd beginnt, und dann in der Hauptmenge entsprechend weniger Silberlösung anzuwenden, damit die Bildung des schwierig zu entfernenden, unlöslichen Oxyds vermieden wird.

Nach ersterer Methode sind die Präparate III und IV, nach letzterer das Präparat V dargestellt worden. Zur Reinigung wurden die alkalischen Lösungen gegen destillirtes Wasser dialysirt und die so erhaltenen Flüssigkeiten der beiden ersten Producte in vacuo zur Trockne gebracht, jene des dritten im luftverdünnten Raum eingengt und schliesslich mittels absolutem Alkohol gefällt.

Die Präparate III und IV wurden so in Gestalt schwarzbrauner, glänzender, spröder Lamellen erhalten. Das mit Alkohol gefällte Präparat V stellte nach dem Trocknen schwarzbraune, glänzende Körner mit muscheligem Bruche dar. Alle drei Substanzen lösten sich leicht und vollständig in Wasser.

III. 0.3431 g Sbst.: 0.1196 g AgCl. — IV. 0.3417 g Sbst.: 0.1403 g AgCl. — V. 0.4689 g Sbst.: 0.295 g AgCl.

Gef. Ag III 26.23, IV 3087, V 62.95.

Das Präparat IV hatte nach einjähriger Aufbewahrung seine Löslichkeit in Wasser theilweise verloren. Auf Zusatz einer ganz geringen Menge verdünnter Natronlauge trat wieder vollständige Lösung ein. Die Ursache des partiellen Unlöslichwerdens muss wohl in der organischen Componente gesucht werden. Protalbinsaures Alkali zeigt nämlich zuweilen unter nicht näher erkannten Bedingungen die Eigenschaft, bei längerem Aufbewahren in Wasser unlöslich zu werden. Durch Zusatz von etwas Natronlauge und gelindes Erwärmen tritt wieder Lösung ein.

Die colloïdale Silberoxyd enthaltenden Präparate können unter bestimmten Bedingungen auch zu Organosolen werden und zwar erhalten sie die Fähigkeit, sich in Alkohol zu lösen, bzw. durch diesen aus concentrirter wässriger Lösung nicht gefällt zu werden, wenn die Präparate durch lange dauernde Dialyse gegen Wasser alkaliarm (2—2½ pCt. Natrium) geworden sind. Giebt man zu derartigen Lösungen etwas Natronlauge oder Soda hinzu, dann tritt auch die Fällbarkeit durch Alkohol wieder ein.

Bemerkenswerth ist ferner die Beständigkeit der Präparate gegen Wärme. Für die Analyse wurden sie bei 100° in vacuo getrocknet und behielten auch nach dem Erhitzen ihre Wasserlöslichkeit bei.

Wiederholt wurde darauf hingewiesen, dass frisch bereitete Lösungen von colloïdalem Silberoxyd (bzw. Hydroxyd) mit protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium durch Ammoniak entfärbt werden, und dass dann bei der Dialyse das Silber in das Aussenwasser diffundirt. Die Diffusion verläuft, wie der folgende Versuch lehrt, ziemlich langsam. Ein Controllversuch mit Silberoxyd-Ammoniak zeigte, dass auch hier der Uebertritt des Silbers in das Aussenwasser nicht rasch von statten geht. 2.875 g protalbinsaures Silber, das bei 100° in vacuo vor der Wägung getrocknet worden war und 0.3967 g Silber = 13.77 pCt. enthielt, wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, Ammoniak im Ueberschuss zugegeben und die Lösung in einen Dialysator gebracht. Das Aussenwasser wurde täglich zweimal erneuert und das Diffusat gesammelt. Da das Ammoniak rasch diffundirte, erneuerte man es von Zeit zu Zeit. Nach Verlauf von 6 Tagen wurde der Versuch abgebrochen, obwohl noch Silber in das Aussenwasser überging. Die gesammelten Diffusate wurden mit Salzsäure gefällt, das abgeschiedene Chlorsilber zur Entfernung allenfalls anhängender organischer Substanz mit verdünnter Salpetersäure behandelt und zur Wägung gebracht. Es wog 0.2842 g, entsprechend 0.2139 g Silber. So-

mit waren in den 6 Tagen 53.9 pCt. vom Gesamtsilbergehalt als Silberoxyd-Ammoniak in das Diffusat übergegangen.

Der Dialysatorinhalt wurde zur Trockne gebracht; er wog 2.5035 g und enthielt nur mehr 6.73 pCt. Silber.

Colloïdales Silberoxyd mit lysalbinsaurem Natrium.

Wird lysalbinsaures Silber mit der zur Lösung eben erforderlichen Menge verdünnter Natronlauge versetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, die in ihrer äusseren Beschaffenheit und in ihrem chemischen Verhalten durchaus der weiter oben beschriebenen alkalischen Lösung von protalbinsaurem Silber gleicht. Bei längerem Stehen färben sich die Lösungen des lysalbinsauren Silbers in Natriumhydroxyd ebenfalls schmutzig-schwarzbraun; wie ich annehme, in Folge Ueberganges des zuerst entstandenen colloïdalen Silberhydroxyds in das Hydrosol des Silberoxyds. Wird die frisch bereitete Lösung mit absolutem Alkohol gefällt, so ist der Niederschlag fast weiss, färbt sich aber auch bei Lichtabschluss nach einiger Zeit bräunlich. Die so gewonnenen Präparate wurden bei Zimmertemperatur im evacuirten Exsiccator getrocknet und stellten zerriebenen hellgraubraunen Pulver dar, die sich leicht in Wasser lösten. Diese Lösungen zeigten noch nicht die schwarzbraune Farbe des colloïdalen Oxyds, enthielten daher zum grössten Theil noch das Silber als Hydroxyd in colloïdaler Form, doch ergab sich bei Zusatz von Ammoniak, dass bereits etwas durch Reduction entstandenes, colloïdales Silber darin vorhanden war.

VI. 0.3745 g Subst.: 0.0875 g Ag, 0.0511 g Na_2SO_4 .

Gef. Ag 23.33, Na 4.42.

VII. 0.5143 g Subst.: 0.043 g H_2O . — 0.4689 g Subst.: 0.1018 g Ag, 0.1138 g Na_2SO_4 .

Gef. Ag 21.71, Na 7.87, H_2O (bei 100° in vacuo) 8.36.

Auch nach dem Trocknen in vacuo bei 100° behielten die Präparate ihre Löslichkeit in Wasser, doch hatten sie sich dunkelbraun gefärbt.

Zur Darstellung von colloïdales Silberoxyd enthaltenden Präparaten unter Anwendung der Dialyse wurde wie bei den mittels protalbinsaurem Natrium dargestellten Producten (s. o.) verfahren.

Der leichteren Diffusibilität des lysalbinsauren Natriums entsprechend, trat bei länger dauernder Dialyse eine Anreicherung der Präparate an colloïdalem Oxyd ein, da dieses nicht diffundirt.

Die so gereinigten Lösungen hinterliessen beim Verdunsten in vacuo die Präparate als spröde, fast schwarze Lamellen und Körner, die auch nach dem Erhitzen auf 100° im luftverdünnten Raum ihre Wasserlöslichkeit behielten und diese Eigenschaft auch nach dreijähriger Aufbewahrung nicht eingebüsst hatten.

VIII. 0.6341 g Sbst.: 0.0396 g H₂O. — 0.5695 g Sbst.: 0.1508 g Ag, 0.0522 g Na₂SO₄.

Gef. Ag 26.48, Na 2.87, H₂O (bei 100° in vacuo) 6.42.

IX. 0.5349 g Sbst.: 0.1046 g Ag, 0.0318 g Na₂SO₄.

Gef. Ag 19.55, Na 1.92.

Zwecks Gewinnung silberreicherer Substanzen wurden abgewogene Mengen von lysalbinsaurem Natrium in Wasser gelöst und nun abwechselnd Silbernitrat und Natronlauge zugegeben. Die Menge des Silbernitrats war so bemessen, dass Producte mit bestimmtem Gehalt an colloïdalem Oxyd resultiren mussten. Die in dünner Schicht klaren und durchsichtigen Lösungen wurden behufs Reinigung dialysirt, hierauf im luftverdünnten Raum eingeengt und durch Eintragen in überschüssigen Alkohol gefällt, wobei sich die Producte in schwarzbraunen Flocken abschieden, die nach dem Trocknen in vacuo zu einer zerreiblichen Masse zusammenbackten. Die Präparate erwiesen sich nach dreijähriger Aufbewahrung noch vollkommen wasserlöslich.

X. 0.5665 g Sbst.: 0.1251 g Ag, 0.0449 g Na₂SO₄.

Gef. Ag 20.09, Na 2.57.

XI. 0.3265 g Sbst.: 0.1123 g Ag.

Gef. Ag 34.39.

XII. 0.4081 g Sbst.: 0.2015 g Ag.

Gef. Ag 49.37, (53.25 Ag₂O).

Um die Grenze der Aufnahmefähigkeit des lysalbinsauren Natriums für colloïdales Silberoxyd zu ermitteln, wurde schliesslich eine Lösung des Salzes bis zur beginnenden Bildung eines Niederschlages von Silberoxyd mit Silbernitrat und Natronlauge versetzt und die Lösung sammt dem darin suspendirten Niederschlag der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Nach beendigter Diffusion (Prüfung mit Diphenylamin und Schwefelsäure auf Nitrat im Aussenwasser) hatte sich das unlösliche Silberoxyd zum grössten Theil auf der Membran des Dialysators als feiner Schlamm abgesetzt. Die colloïdale Lösung wurde davon vorsichtig abgossen, filtrirt und dann noch zwei Wochen in Glaszylindern im Dunkeln stehen gelassen. Während dieser Zeit hatte sich noch ein geringer Bodensatz gebildet, von dem die schwarze, undurchsichtige Lösung durch Abhebern getrennt wurde. Eine Probe derselben mit Wasser verdünnt, erschien in dünner Schicht schwarzbraun gefärbt und klar. Die Gesamtmenge der colloïdalen Silberoxydlösung wurde in vacuo bei 30—40° zur Trockne gebracht und so ein Präparat in fast schwarzen Lamellen mit schwach bläulichem Metallglanz gewonnen. Die Substanz behielt ihre Wasserlöslichkeit ziemlich lange bei. Erst nach einjähriger Aufbewahrung war sie zum grösseren Theil unlöslich geworden. Auf Zusatz von

etwas alkalihaltigem Wasser trat bei gelindem Erwärmen wieder fast vollständige Lösung ein.

XIII. 0.695 g Sbst.: 0.6778 g AgCl.

Gef. Ag 73.41 (78.84 g Ag₂O).

Wie schon erwähnt, wird beim Stehen von Lösungen, die colloïdales Silberhydroxyd oder Oxyd enthalten, ein Theil desselben zu colloïdalem Silber reducirt. Ein sicheres Mittel, um die Anwesenheit von colloïdalem Silberoxyd bezw. Hydroxyd neben colloïdalem Silber in derartigen Lösungen nachzuweisen, bietet neben Ammoniak, welches eine Aufhellung bewirkt (s. o.), das Hydrazinhydrat, das Silberoxyd und -Hydroxyd sofort unter Gasentwicklung reducirt, während colloïdales Silber dieses Reagens unverändert lässt.

Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit des durch die Anwesenheit von protalbinsaurem bezw. lysalbinsaurem Natrium geschützten colloïdalen Silberoxyds in Lösung wie auch in festem Zustande. In fester Form vertragen die Präparate Temperaturen bis zu 100°, ohne ihre Wasserlöslichkeit einzubüssen. Die wässrigen Lösungen werden beim Kochen nicht gefällt und können jahrelang unverändert im Dunkeln aufbewahrt werden. Ebenso widerstandsfähig sind sie gegen das Gefrieren. Auch durch Schütteln mit Thierkohle werden sie nicht entfärbt. Wässrige Lösungen von Neutralsalzen und ätzende, fixe Alkalien bewirken ebenfalls keine Ausscheidung des Colloïds, im Gegensatz zu auf anorganischem Wege dargestellten colloïdalen Substanzen, die durch derartige Eingriffe rasch in die unlöslichen Modificationen umgewandelt werden.

Eine etwas geringere Widerstandsfähigkeit zeigen die vorstehend beschriebenen Substanzen gegen Schwefelammonium.

Präparate, die bis zu 25—30 pCt. Silber (als Oxyd) enthalten, bleiben in wässriger Lösung auf Zusatz von Schwefelammonium vollkommen klar und können auch gekocht werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Giebt man aber vor oder nach dem Zusatz des Schwefelammoniums concentrirte Natronlauge zu, so fallen schwarze Flocken von unlöslichem Schwefelsilber aus.

Die mehr als 30 pCt. Silber enthaltenden Präparate werden in wässriger Lösung durch Schwefelammonium auch ohne Zusatz von Aetzalkali gefällt. Aehnlich verhält sich auch Hydrazinhydrat, das silberoxydarmer Lösungen in solche von colloïdalem Silber überführt, während es aus Lösungen hochprocentiger Präparate, besonders rasch bei Gegenwart von ätzendem Alkali, unlösliches Silber abscheidet.