

358. C. Paal: Ueber colloïdales Silber.

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

(Eingegangen am 20. Mai 1902.)

In der Mittheilung »über colloïdales Silberoxyd« (S. 2206) wurde darauf hingewiesen, dass frisch bereitete Lösungen von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Silber in Natronlauge, in denen das Silber als colloïdales Hydroxyd enthalten ist, durch Zusatz von Ammoniak in Folge Bildung von Silberoxyd-Ammoniak entfärbt werden. Die Flüssigkeiten zeigen dann nur noch die schwach gelbliche Farbe, wie sie den Alkalisalzen der beiden Eiweisspaltungsproducte in wässriger Lösung eigen ist. Nimmt man jedoch statt der vorerwähnten Lösungen solche, die schon längere Zeit gestanden haben, so zeigt sich, dass die schwarzbraune, colloïdale Silberoxyd enthaltende Flüssigkeit durch Ammoniak zwar aufgebellt wird, dass sie aber nicht mehr hellgelb, sondern je nach der Concentration und der Dauer der Aufbewahrung orange bis gelbbraun gefärbt ist. Wie in der erwähnten Abhandlung kurz angedeutet wurde, ist die Substanz, welche den Lösungen diese Färbung ertheilt, colloïdales Silber, das seine Entstehung einer partiellen Reduction des colloïdalen Silber-Hydroxyds bezw. -Oxyds durch das Eiweisspaltungsproduct (protalbinsaures oder lysalbinsaures Alkali) verdankt. Dass es sich hierbei thatsächlich um einen Reducionsvorgang handelt, ergibt sich daraus, dass die Umwandlung des Silber-Oxyds und -Hydroxyds fast augenblicklich und quantitativ von statten geht, wenn man ein energisches Reducionsmittel, z. B. Hydrazinhydrat, auf die Lösungen einwirken lässt. Die Reduction wird übrigens auch ohne Zusatz eines besonderen Reducionsmittels beschleunigt und verläuft ebenfalls quantitativ beim Erwärmen der überschüssiges Alkali enthaltenden Lösungen auf dem Wasserbade. Sie vollzieht sich auf Kosten der organischen Componente, die hierbei zu bisher nicht näher untersuchten Substanzen oxydirt wird, welche durch ihre leichte Zersetzlichkeit gekennzeichnet sind. Das Ende der Reaction ist an dem Farbenumschlag von schmutzigschwarzbraun in gelbbraun zu erkennen. Auch auf chemischem Wege lässt sich die vollständige Umwandlung des Oxyds in colloïdales Metall nachweisen, und zwar durch Ammoniak, das unverändertes Oxyd in diffusibles Silberoxyd-Ammoniak überführt, oder noch schärfer durch Hydrazinhydrat, welches die Anwesenheit geringster Mengen Silberoxyds durch Aufschäumen (Stickstoffentwicklung) zu erkennen giebt.

Durch Dialyse gegen Wasser lassen sich die überschüssiges Alkali enthaltenden, reducirten Lösungen von Letzterem und von diffundirbaren, durch Oxydation und Hydrolyse aus den Eiweisspal-

tungsproducten entstandenen Substanzen befreien. Die so gereinigten Lösungen hinterlassen nach dem Eindampfen die Präparate in wasserlöslicher Form.

Zur Gewinnung derartiger Producte ist die vorausgehende Darstellung und Isolirung des protalbinsauren oder lysalbinsauren Silbers unnöthig. Es genügt, zur wässrigen, mit überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium Silbernitrat zuzusetzen und die so erhaltene Lösung von colloïdalem Silberoxyd auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Reduction des Letzteren zu erwärmen. Durch Zusatz eines Tropfens Hydrazinhydrat zu einer Probe der Lösung kann man sich von dem Ende der Reaction überzeugen. Je nach der Menge des angewandten Silbernitrats lassen sich Producte mit sehr hohem Gehalt an colloïdalem Silber gewinnen. Diese zeigen in festem Zustande lebhaften stahlblauen bis grünlichblauen Metallglanz, die silberärmeren Substanzen schwarze bis graphitgraue Farbe. Während sich je nach dem Silbergehalte Unterschiede in der äusseren Beschaffenheit der Präparate zu erkennen geben, zeigt sich in der Farbe ihrer wässrigen Lösungen, abgesehen von der Intensität, kein Unterschied. Von den nach anderen Methoden dargestellten Präparaten von colloïdalem Silber unterscheiden sie sich durch ihre grosse Beständigkeit, die allerdings mit steigendem Silbergehalt eine stetige Abnahme erfährt. Während wässrige Lösungen des auf anorganischem Wege dargestellten colloïdalen Silbers (Collargol = *Argentum colloïdale Cr  d  *) durch Elektrolyte, durch Gefrieren oder durch Eindampfen sehr rasch in unlösliches Silber umgewandelt werden, widerstehen die nach obiger Methode bereiteten Producte diesen Eingriffen in weit höherem Maasse. Auch Thierkohle lässt Letztere unverändert, schlägt dagegen aus Collargoll  sungen unlösliches Silber nieder.

Ein eigenartiges Verhalten zeigen die mittels protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Alkali dargestellten Lösungen von colloïdalem Silber gegen verdünnte Säuren. S  mmtliches Silber wird dadurch in Gestalt eines feinflockigen Niederschlages gef  llt, der sich nicht in Wasser und Alkohol, wohl aber in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien wieder mit der ursprünglichen Farbe löst. Diese F  llungen enthalten colloïdales Silber gemischt mit organischer Substanz. Der grösste Theil der Letzteren bleibt jedoch beim Ansäuern in der wässrigen Lösung, ist aber nicht mehr unveränderte Protalbinsäure oder Lysalbins  ure, sondern ein Gemisch von sauren Oxydationsproducten, die bei der Umwandlung von Silberoxyd in Silber entstanden sind. Sie unterscheiden sich von den ursprünglichen Eiweisspaltungsproducten durch die Unbeständigkeit ihrer Alkalisalze, die in heisser, wässriger Lösung in unlösliche, harzige Substanzen übergehen.

Die durch Fällung mit Säuren erhaltenen Niederschläge zeigen hohen Silbergehalt und verwandeln sich beim Trocknen in metallisch glänzende Massen von hohem specifischem Gewicht, die je nach ihrem Silbergehalt graublau bis hellgrünlichgran erscheinen. Sie bewahren auch in trockenem Zustande ihre Löslichkeit in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien. Nur die sehr silberreichen Präparate (mit 90 und mehr pCt. Silber) verlieren bei langer Aufbewahrung (2 Jahre) zum Theil ihre Löslichkeit in wässrigen Alkalien. Die aus gefällttem colloïdalem Silber darstellbaren, alkalischen Lösungen können durch Diffusion gegen Wasser von überschüssigem Alkali befreit und durch Eindunsten wieder in wasserlöslicher Form gewonnen werden (s. u.).

Die vorstehend erwähnten, durch Säuren gefällten Gemische von colloïdalem Silber mit organischer Substanz erinnern in mancher Hinsicht an den von Zsigmondy¹⁾ am Schlusse seiner Abhandlung über den Goldpurpur kurz erwähnten Silberpurpur²⁾, von dem sie sich jedoch durch ihren hohen Silbergehalt, durch die Eigenschaft auch in trockenem Zustande von Alkalien gelöst zu werden und ferner dadurch unterscheiden, dass sich aus den alkalischen Lösungen auch wasserlösliche Producte in fester Form darstellen lassen.

Das mittels protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium dargestellte colloïdale Silber, bezw. die daraus durch Ansäuern erhaltenen Fällungen stehen auch in naher Beziehung zu Substanzen, welche O. Loew³⁾ schon vor langer Zeit beschrieben hat. Durch längeres Erhitzen von Silberalbuminat mit Silbernitrat und wässrigem Ammoniak und nachfolgendes Ansäuern erhielt dieser Forscher flockige, rothbraune, silberreiche Fällungen, die sich nicht in Wasser und Alkohol, wohl aber in verdünnten Alkalien und verdünnter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe lösten. Präparate mit noch höherem Silbergehalt (77 und 82 pCt. Silber) bekam Loew, als er der Mischung von Silberalbuminat, Silbernitrat und Ammoniak noch Aetzkali zusetzte. Wahrscheinlich enthalten die Loew'schen Substanzen, welche er als eigenartige Verbindungen des Silbers mit Eiweisspaltungsproducten ansah⁴⁾, auch noch colloïdales Chlorsilber und Schwefelsilber, da das nicht besonders gereinigte Albumin Chlornatrium enthält und bei der Einwirkung von Alkalien auf Albumin Schwefelalkali entsteht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 387.

²⁾ Lottermoser, Anorganische Colloide (Stuttgart, 1901) S. 53.

³⁾ Diese Berichte 16, 2707 [1883].

⁴⁾ Muthmann wies einige Jahre später auf die colloïdale Natur der Loew'schen Präparate hin. Diese Berichte 20, 983 [1887].

Loew giebt am Schlusse seiner Mittheilung an, dass ihm die Darstellung der erwähnten Silberpräparate aus anderen Eiweisskörpern nicht gelungen sei. Ich kann die Richtigkeit dieser Angabe nicht bestätigen. Auch mittels der durch alkalische Hydrolyse des Caseïns und Serumalbumins entstehenden Spaltungsproducte und aus Pepton Witte lassen sich colloïdales Silber enthaltende Producte darstellen. Ueber diese Versuche soll demnächst berichtet werden.

Carey Lea¹⁾ gewann colloïdales, »blanes« Silber durch Reduction von Silbernitrat mit alkalischer Dextrin- und Tannin-Lösung. Bei einer Wiederholung dieser Versuche fand ich, dass die Farbe der Lösungen fast ganz mit der meiner Präparate in wässriger Lösung übereinstimmt. Die durch Ansäuern aus den nach Lea dargestellten Lösungen erhaltenen Niederschläge, die neben colloïdalem Silber ebenfalls organische Substanz enthalten, verlieren aber ihre Alkalilöslichkeit auch in feuchtem Zustande schon nach eintägigem Liegen nahezu vollständig. Auch die alkalischen Lösungen frisch gefällter Niederschläge büssen, im Gegensatz zu meinen Präparaten, beim Eindunsten dauernd ihre Löslichkeit in Wasser bzw. wässrigen Alkalien ein. Die schützende Wirkung der in der Protalbinsäure und Lysalbinsäure enthaltenen organischen Colloïde übertrifft somit bei weitem diejenige des Dextrins und Tannins und auch die der anorganischen Colloïde, wie z. B. der colloïdalen Ziunsäure.

Darstellung von colloïdalem Silber mittels protalbinsaurem Natrium.

Ia²⁾. Zur Gewinnung eines Präparates mit niedrigem Gehalt an colloïdalem Silber wurde das in der Mittheilung »über colloïdales Silberoxyd« beschriebene Präparat No. II (mit 14.65 pCt. Silber) in Wasser gelöst, mit etwas Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde war die Reduction des Oxyds beendet und die in dünner Schicht rein gelbbraune Farbe des gelösten colloïdalen Silbers aufgetreten. Als eine Probe der Lösung mit einem Tropfen Hydrazinhydrat nicht mehr reagierte, wurde sie abgekühlt und zur Entfernung des überschüssigen Alkalis der Dialyse gegen Wasser unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte 24, R. 620 [1891].

²⁾ Mit a sind jene Präparate bezeichnet, welche direct aus protalbinsaurem und lysalbinsaurem Silber oder aus Silbernitrat und den beiden Natriumsalzen entstehen. Unter b sind die daraus durch Fällung mit Säuren erhaltenen, in Wasser unlöslichen Producte und unter c die aus diesen durch Lösen in Alkali gewonnenen, silberreichen, wieder in Wasser löslichen Substanzen beschrieben.

Im Diffusat war Silber auch nicht in Spuren nachzuweisen. Hierauf wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade in einer flachen Glasschale eingedampft und so das Präparat als schwarze, glänzende, an der Gefässwand haftende Kruste erhalten, die beim mechanischen Ablösen in ein tief schwarzbraunes, glänzendes, grobkörniges Pulver zerfiel, das sich leicht und vollständig in Wasser löste.

0.4947 g Sbst.: 0.0537 g H₂O. — 0.437 g Sbst.: 0.0663 g Ag, 0.0538 g Na₂SO₄.

Gef. Ag 15.17, Na 3.99, H₂O (bei 100° in vacuo) 10.85.

Die wässrige Lösung der Substanz wird durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure in dunkelrothbraunen Flocken gefällt, die sich sowohl in einem Ueberschuss der Säure, als auch in Natronlauge mit der ursprünglichen Farbe wieder lösen. Verdünnte Salzsäure bewirkt ebenfalls Fällung, die sich aber im Ueberschuss der Säure, im Gegensatz zur Essigsäure, nicht mehr löst. Natronlauge löst den durch Salzsäure entstandenen Niederschlag wieder auf. Wird die Fällung und Wiederauflösung mit einem grösseren Ueberschuss von Säure und Alkali bei ein und derselben Lösung zwei Mal hinter einander ausgeführt, dann ist die auf nochmaligen Säurezusatz erfolgende Fällung, die sich äusserlich nicht von den vorhergegangenen unterscheidet, nicht mehr in Natronlauge löslich. Das colloïdale Silber hat sich hierbei durch Elektrolyt-Wirkung, die durch die auftretende Neutralisationswärme verstärkt wurde, in die unlösliche Modification verwandelt. Ob hierbei auch das organische Colloïd irgend welche Veränderung erleidet, konnte nicht festgestellt werden.

Wie die nachfolgenden Versuche lehren, zeigt übrigens das Präparat gegen Elektrolyte eine ungewöhnliche Beständigkeit im Vergleich zu dem nach anderen Methoden dargestellten, colloïdalen Silber. Wird zu seiner wässrigen Lösung gesättigte Kochsalzlösung selbst in grossem Ueberschuss zugegeben, so ist keine Veränderung zu bemerken. Erst beim Erhitzen der Mischung im Wasserbade tritt Trübung und schliesslich Abscheidung eines braunen Niederschlages ein, der sich in Alkalien nicht löst.

Eine ungefähr 10-procentige, wässrige Lösung von secundärem Natriumphosphat, der Lösung des Präparates in grossem Ueberschuss zugesetzt, bewirkt ebenfalls in der Kälte keine Veränderung; in der Wärme entsteht nach kurzer Zeit eine Farbenänderung nach schmutzig braun, jedoch keine Fällung. Chlorcalciumlösung im Ueberschuss löst in der Kälte wirkungslos, in der Wärme tritt Abscheidung eines braunen Niederschlages ein, der alles Silber enthält und sich in Alkalien nicht löst.

Ib. Die wässrige Lösung des vorstehend beschriebenen Präparates wurde vorsichtig mit verdünnter Essigsäure versetzt (ein Ueberschuss ist zu vermeiden), der entstandene Niederschlag auf dem Filter

gesammelt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat war frei von Silber. Die in feuchtem Zustande schwarzbraune Fällung stellte nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine glanzlose, grünlichbraune Masse dar, die sich auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo in wässrigen, ätzenden und kohlen-sauren Alkalien mit leuchtend gelbbrauner Farbe löste.

0.4962 g Sbst.: 0.0055 g H₂O. — 0.4786 g Sbst.: 0.0955 g Ag.

Gef. Ag 19.96, H₂O (bei 100° in vacuo) 1.11.

IIa. Dieses und die folgenden Präparate wurden nach der eingangs beschriebenen zweiten Methode, Zugabe einer bestimmten Menge Silbernitratlösung zu dem mit überschüssiger Natronlauge versetzten protalbinsauren Natrium, Reduction durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade und nachfolgende Reinigung mittels Dialyse, dargestellt.

Die Menge des Silbernitrats war in vorliegendem Falle auf ein 30 pCt. Silber enthaltendes Präparat berechnet worden. Wie aus der Analyse ersichtlich, ist der thatsächliche Gehalt an Silber etwas höher, da bei der Dialyse stets ein Verlust an diffusibler, organischer Substanz stattfindet. Das Präparat bildete in festem Zustande metallisch glänzende, graphitartige Lamellen und Körner, die sich leicht in Wasser lösten.

0.467 g Sbst.: 0.154 g Ag.

Gef. Ag 32.97.

IIb. Die Substanz wurde durch Fällung mit verdünnter Essigsäure dargestellt. Im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet, stellt sie schwarze, glänzende Körner dar, die sich nicht in Wasser und Alkohol, leicht aber in wässrigen Alkalien lösten.

0.4944 g Sbst.: 0.0298 g H₂O (bei 100° in vacuo). — 0.4555 g Sbst.: 0.1947 g Ag. — 0.3207 g Sbst.: 0.3612 g CO₂, 0.1153 g H₂O.

Gef. Ag 42.74, C 30.72, H 3.99, H₂O 6.02.

Für die organische Substanz, abzüglich des Metalls, ergibt sich folgende Zusammensetzung:

C 53.59, H 7.64.

Wie aus der Analyse zu ersehen ist, zeigt die organische Componente denselben Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt wie die Protalbinsäure (s. die Abhdlg. auf S. 2195). Die durch Oxydation entstehenden Producte scheinen demnach beim Ansäuern in der wässrigen Lösung zu verbleiben.

IIIa. Wurde wie Präparat IIa gewonnen. Auf 1 Theil protalbinsaures Natrium kommen 1.6 Theile Silbernitrat, entsprechend einem Gehalt von 50 pCt. colloidalem Silber. Die colloidales Silberoxyd enthaltende Mischung wurde auf dem Wasserbade im Kolben unter öfterem Umschütteln vorsichtig behufs Reduction erwärmt, bis die Hydrazinprobe das Ende der Reaction anzeigte. Bei zu langem Erwärmen wird ein Theil des Silbers unlöslich ausgeschieden. Das Product bildete fast schwarze Körner und Blättchen mit bläulichgrünem Metallglanz, die sich in Wasser vollständig lösten.

0.5784 g Sbst.: 0.4067 g AgCl.

Gef. Ag 52.91.

Die wässrige Lösung der Substanz war nach zweimaligem Gefrieren und Wiederaufthauen völlig unverändert, während eine Lösung von käuflichem Argentinum colloidal nach zweimaligem Einfrieren in die unlösliche Modification umgewandelt worden war.

IVb. Wurde aus 1 Theil protalbinsaurem Natrium (von anderer Darstellung herrührend) 1.7 Theilen Silbernitrat und Natronlauge bereitet. Die dialysirte Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, lieferte nach dem Auswaschen und Trocknen schwarze Körner mit grünlich-blauem Metallglanz, leicht löslich in wässrigen Alkalien.

0.5246 g Sbst.: 0.3658 g Ag.

Gef. Ag 69.72.

Bei der Fällung mit verdünnter Schwefelsäure war ein beträchtlicher Theil der organischen Substanz in das wässrige Filtrat übergegangen, daher die Erhöhung des Silbergehalts in der Fällung. Silber war im Filtrat nicht nachweisbar.

Va. Wurde wie Präparat IIIa erhalten.

Nach beendigter Diffusion hatte die Lösung eine geringe Menge unlösliches Silber abgeschieden, von dem durch Filtration und Absetzenlassen getrennt wurde. Nach dem Eindunsten der Lösung hinterblieb die Substanz als am Boden der Schale festhaftende Schicht, die nach dem Ablösen als grobkörniges, sprödes, dunkelstahlblaues Pulver mit lebhaftem Metallglanz erschien, das sich leicht und vollständig in Wasser löste. Enthalten die Lösungen bei sehr lange dauernder Dialyse nur mehr wenig Alkali, so kann es vorkommen, dass während des Eindampfens auf dem Wasserbade ein Theil des Silbers in Folge Neutralisation des Alkalis durch die sauren Verbrennungsproducte des Leuchtgases unlöslich abgeschieden wird. Um dies zu verhindern, empfiehlt es sich, während des Eindunstens der Flüssigkeit ein paar Tropfen verdünnter Sodalösung zuzusetzen.

0.5027 g Sbst.: 0.0134 g H₂O. — 0.4848 g Sbst.: 0.3044 g Ag, 0.04 g Na₂SO₄.

Gef. Ag 62.79, Na 2.67, H₂O 2.66 (bei 100° in vacuo).

Die wässrige Lösung des Präparats wird durch verdünnte Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure in dunkelbraunen Flocken gefällt, die aber nur von einem Ueberschuss der ersteren Säure wieder gelöst werden. Auch Natronlauge löst die durch Säuren erzeugten Niederschläge mit der ursprünglichen Farbe wieder auf. Wird die Lösung vorher mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und dann mit Essigsäure angesäuert, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der alles Silber enthält, sich aber in Natronlauge nicht mehr löst (Elektrolytische Wirkung).

Giebt man zur wässrigen Lösung der Substanz gesättigte Kochsalzlösung in starkem Ueberschuss, so bemerkt man schwache Trübung; beim Erwärmen fallen dunkle Flocken aus, die sich in Alkali nicht mehr lösen. Der in der Flüssigkeit fein vertheilte Niederschlag zeigt schwach violette Färbung. Zusatz von secundärem Natrium-

phosphat zur ursprünglichen Lösung bewirkt in der Kälte keine Veränderung; beim Erwärmen tritt Farbenwechsel von gelbbraun in violettblau und schliesslich in grün ein, worauf unlösliches Silber auszufallen beginnt. Chlorcalciumlösung im Ueberschuss erzeugt sofort einen alkaliiunlöslichen, braunflockigen Silberniederschlag.

Verdünntes Schwefelammonium färbt die Lösung schwarzbraun; Fällung tritt auch in der Wärme nicht ein. Nimmt man concentrirtes Schwefelammonium, so fallen schwarze Flocken aus, die sich zu Klumpen zusammenballen. Der Niederschlag ist auch in reinem Wasser unlöslich.

Vb. Wird die wässrige Lösung der vorstehend beschriebenen Substanz mit verdünnter Essigsäure gefällt und der dunkelbraune Niederschlag nach dem Auswaschen getrocknet, so geht er in ein graublaues, metallglänzendes, grobkörniges Pulver über, das sich nicht in Wasser, leicht in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien löst und seine Alkalilöslichkeit auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo behält.

0.5875 g Sbst.: 0.0145 g H_2O . — 0.56 g Sbst.: 0.41 g Ag.

Gef. Ag 73.23, H_2O 2.47.

Darstellung von colloidalem Silber mit lysalbinsaurem Natrium.

Ia. Das in der Mittheilung »über colloidales Silberoxyd« beschriebene Präparat Nr. VIII (26.48 pCt. Ag) wurde, wie das oben beschriebene Präparat Ia (mit protalbinsaurem Natrium) durch Erwärmen mit Natronlauge reducirt.

Die mittels Dialyse gereinigte Lösung lieferte nach dem Eindampfen das Product als an der Glasschale haftende Kruste, die beim Ablösen in glänzende, schwach bläulich schimmernde, wasserlösliche Lamellen zerfiel. Die wässrige Lösung ist in dicker Schicht schwarz und undurchsichtig, in dünner Schicht zeigt sie die charakteristische, leuchtend gelbbraune Farbe des colloidalen Silbers.

0.5083 g Sbst.: 0.0336 g H_2O . — 0.4724 g Sbst.: 0.1262 g Ag, 0.072 g Na_2SO_4 .

Gef. Ag 26.72, Na 4.94, H_2O (bei 100° in vacuo) 6.61.

Verdünnte Essigsäure erzeugt in der Lösung einen schwarzbraunen, flockigen Niederschlag, der sich im Säureüberschuss wieder löst. Verdünnte Salzsäure fällt ebenfalls, ein Ueberschuss davon löst aber die Fällung nicht wieder auf. Auch in der durch überschüssige Essigsäure erhaltenen Lösung bewirkt Salzsäure die Abscheidung brauner Flocken. Diese Niederschläge lösen sich sämmtlich in Natronlauge mit der ursprünglichen Farbe der Lösung wieder auf. Gesättigte Kochsalzlösung und 10-procöntige Natriumphosphatlösung in grossem Ueberschuss lassen bei Zimmertemperatur die Lösung unverändert. Beim Erwärmen färbt sich die kochsalzhaltige Lösung graugrün und

trübt sich. Nach einiger Zeit fällt alkaliumlösliches Silber in braunen Flocken aus.

Chlorcalciumlösung ruft in der Kälte schwache Trübung hervor; beim Erwärmen tritt Farbenwechsel nach grün und Abscheidung des Silbers ein.

Verdünntes Schwefelammonium färbt die Lösung schwarzbraun, sie bleibt aber auch beim Erwärmen klar. Concentrirtes Schwefelammonium fällt in der Kälte ebenfalls nicht, in der Wärme verursacht es Trübung und nach einiger Zeit Bildung schwarzer Flocken.

Ib. Auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure zur wässrigen Lösung des vorstehend beschriebenen Präparats scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab, der neben organischer Substanz alles Silber enthält. Getrocknet stellt er eine glanzlose, amorphe, dunkelrothbraune, leicht zerreibliche Masse dar, die sich auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo in Alkalien löst.

0.33 g Sbst.: 0.0117 g H_2O . — 0.3146 g Sbst.: 0.208 g Ag.

Gef. Ag 66.11, H_2O 3.54.

Ia. Lysalbinsaures Natrium, in Wasser unter Zugabe von Natronlauge gelöst, wurde mit soviel Silbernitratlösung versetzt, dass ein mindestens 45 pCt. Silber enthaltendes Präparat resultiren musste. In Folge etwas zu langen Erwärmens auf dem Wasserbade hatte sich etwas unlösliches Silber abgesetzt. Durch Eindampfen der gereinigten Lösung bei $40-50^{\circ}$ wurde ein Product erhalten, das beim Ablösen von der Gefässwand in ein stahlblaues Pulver mit starkem Metallglanz zerfiel. Es löste sich vollständig in Wasser.

0.3605 g Sbst.: 0.1897 g Ag.

Gef. Ag 52.12.

Iib. Die Lösung des Präparats Ia wurde bei $30-40^{\circ}$ mit Essigsäure gefällt. Der dunkelbraune Niederschlag verwandelte sich beim Trocknen in graublaue, alkalilösliche Metallkörner, die in Wasser ganz unlöslich waren.

0.4657 g Sbst.: 0.409 g Ag.

Gef. Ag 85.67.

Iic. Behufs Prüfung, ob sich auch ein sehr hochprocentiges Präparat von colloidalem Silber in beständiger, wasserlöslicher Form auch im festen Zustande erhalten liesse, wurde ein Theil des Präparats Iib noch feucht in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung im Dialysator vom Alkaliüberschuss befreit und hierauf in vacuo über Schwefelsäure bei gelinder Wärme verdunstet. Die an der Schale festhängende Kruste wurde mechanisch losgelöst und lieferte ein stark metallisch glänzendes, graublaues, grobes Pulver, das sich in Wasser vollständig löste.

0.6106 g Sbst.: 0.5203 g Ag.

Gef. Ag 85.21.

Wie aus der Analyse zu entnehmen ist, wurde der Silbergehalt durch den Alkalizusatz nur um Weniges herabgedrückt. Die wässrige Lösung des Präparates blieb nach zweimaligem Gefrieren vollständig unverändert.

Vorsichtiger Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure bewirkt Fällung des colloidalen Silbers, das sich in Natronlauge wieder löst. Nimmt man zur Fällung einen grösseren Säureüberschuss, so wird der Niederschlag alkalilöslich (Elektrolytwirkung), Kochsalz- und Chlorcalcium-Lösung erzeugen schon in der Kälte einen in Alkalien unlöslichen, braunen Silberniederschlag. Natriumphosphatlösung ruft auch im Ueberschuss keine Fällung hervor.

Nach zweijähriger Aufbewahrung war das Präparat zum Theil in Wasser unlöslich geworden. Auf Zusatz von ein paar Tropfen stark verdünnter Natronlauge ging es bei gelindem Erwärmen wieder vollständig in Lösung.

IIIa. Wurde wie das Präparat IIa dargestellt. Auf 1 Theil lysalbinsaures Natrium kamen 1.6 Theile Silbernitrat (= 50 pCt. coll. Silber). Stahlblaue, lebhaft glänzende, wasserlösliche Körner und Blättchen.

0.5159 g Sbst.: 0.3665 g AgCl, 0.0315 g Na₂SO₄.

Gef. Ag 53.47, Na 1.98.

IVa. Es wurden dieselben Mengenverhältnisse an Alkalisalz und Silbernitrat wie vorstehend angewandt. Die Lösung hatte während des Erwärmens eine geringe Menge unlösliches Silber abgesetzt. Die mittels Dialyse gereinigte Flüssigkeit wurde nicht zur Trockne eingedampft, sondern nur concentrirt und dann mit Alkohol im Ueberschuss gefällt. Der Niederschlag geht beim Trocknen in eine glanzlose, amorphe, dunkelbraune, zerreibliche Masse über, die sich in ihrer äusseren Beschaffenheit wesentlich von den durch Eindampfen gewonnenen Präparaten unterscheidet. Das Product war in Wasser leicht und vollständig löslich und behielt diese Eigenschaft auch nach mehr als zweijähriger Aufbewahrung.

0.6413 g Sbst.: 0.4677 g AgCl, 0.0964 g Na₂SO₄.

Gef. Ag 54.88, Na 4.86.

In Bezug auf seine Empfindlichkeit gegen verdünnte Säuren und Neutralsalze steht das Präparat ungefähr in der Mitte zwischen den Präparaten Ia und IIc.

IVb. Die Lösung der vorstehenden Substanz, mit Essigsäure ausgefällt, lieferte einen dunkelbraunen Niederschlag, der beim Trocknen in vacuo in ein metallisch glänzendes, blaugraues Pulver zerfiel, das sich in wässrigen Alkalien vollständig löste. Diese Löslichkeit blieb auch nach dem Erhitzen in vacuo auf 100° und nach langer Aufbewahrung erhalten.

0.3327 g Sbst.: 0.2793 g Ag.

Gef. Ag 83.94.

Va. Um zu Präparaten mit noch höherem Silbergehalt zu gelangen, wurde die Menge des anzuwendenden Silbernitrats erhöht, und zwar kamen auf 1 Theil des lysalbinsauren Natriums 3.2 Theile Silber-

nitrat (= 2 Theile Ag = 66.6 pCt. Ag). Die Silbernitratlösung wurde in die alkalische Salzlösung portionsweise, abwechselnd mit Natronlauge, eingetragen. Ein Theil blieb als Silberoxyd ungelöst. Es wurde durch Zusatz von Ammoniak in Lösung gebracht, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur völligen Reduction des Silbers erwärmt und dann dialysirt.

Es hatte sich etwas unlösliches Silber gebildet und als dunkler Schlamm auf der Membran des Dialysators abgesetzt. Durch vorsichtiges Abgiessen vom Bodensatze und Filtriren wurde eine in dünner Schicht klare, intensiv gelbbraune Lösung erhalten, die bei 50—60° auf dem Wasserbade unter Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Sodalösung eingedunstet wurde. Das Präparat hinterblieb als an den Gefässwänden haftende Kruste, die beim Ablösen in ein grobes Pulver mit prächtigem, grünlichblauem Metallglanz überging, das sich in Wasser vollständig auflöste. Nach Verlauf von 2 Jahren war die Löslichkeit in Wasser nur mehr theilweise erhalten. Auf Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge trat bei gelindem Erwärmen wieder gänzliche Lösung des Präparates ein.

0.3949 g Sbst.: 0.3659 g AgCl.

Gef. Ag 69.73.

Vb. Die wässrige Lösung vorstehender Substanz gab mit Essigsäure einen tiefbraunen, flockigen Niederschlag, der beim Trocknen im luftverdünnten Raume in hellgraue, grünlich schimmernde, schwere Metallkörner umgewandelt wurde, die sich in verdünnter Natronlauge lösten. Nach eintägigem Stehen dieser Lösung hatte sich nur eine ganz geringe Menge unlöslich gewordenes Silber abgeschieden. Die für die Analyse verwendete Substanz wurde bei 100° in vacuo getrocknet. Sie hatte hierbei ihre Alkalilöslichkeit zum grösseren Theil eingebüsst.

0.4904 g Sbst.: 0.4596 g Ag.

Gef. Ag 93.16.

Nach zweijähriger Aufbewahrung löste sich die exsiccatorrockne Substanz nur mehr theilweise in verdünnter Natronlauge mit grünlichbrauner Farbe. Das unlöslich gewordene Silber schied sich als schwarzes Pulver ab.

Vib. Wie aus dem Verhalten der vorstehend beschriebenen Präparate gegen Säuren, Alkalien und Neutralsalze hervorgeht, steht die Beständigkeit des colloidalen Silbers gegen diese Reagentien in directem Verhältnisse zum Gehalt der Präparate an organischer Substanz. Je höher der Gehalt an Silber und je niedriger dementsprechend die Menge des organischen Bestandtheils ist, desto leichter bewirken Elektrolyte die Umwandlung des Silbers in die unlösliche Modification. Diese schützende Wirkung des im lysalbinsauren Natrium enthaltenen organischen Colloids erhellt aus den nachfolgenden Versuchen:

10 g lysalbinsaures Natrium wurden mit überschüssiger Natronlauge und 17 g Silbernitrat, in Wasser gelöst, gemischt und in der schon beschriebenen Weise weiter behandelt.

Die durch Dialyse gereinigte Flüssigkeit wurde mit Essigsäure gefällt und ein Theil des ausgewaschenen Niederschlages für die Silberbestimmung zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 100° in vacuo getrocknet und so in grünlichgrauen Metallkörnern erhalten.

0.4502 g Sbst.: 0.0084 g H₂O. — 0.4406 g Sbst.: 0.3855 g Ag.

Gef. Ag 87.67, H₂O (bei 100° in vacuo) 1.86.

VIc. Der Niederschlag (VIa) musste aus äusseren Gründen bis zu seiner Verarbeitung einige Tage in feuchtem Zustande aufbewahrt werden. Nach Verlauf dieser Zeit erwies er sich in verdünnter Sodalösung nur schwierig, in Natronlauge leicht löslich. Auch von wässriger Seifenlösung wurde eine Probe der Fällung leicht aufgenommen. Wie aus Versuch IIc hervorgeht, können die durch Fällung mit Säuren erhaltenen, hochprocentigen Niederschläge von colloïdalem Silber durch Alkali in feste, wasserlösliche Form übergeführt werden. Die Präparate sind jedoch gegen Elektrolyte relativ empfindlich. Durch Zusatz des schützenden, organischen Colloïds musste sich die Beständigkeit des colloïdalen Silbers erhöhen lassen, was auch dadurch gelang, dass dem erwähnten, noch feuchten Niederschlage ungefähr ein Zehntel seines Trockengewichts an lysalbinsaurem Natrium in wässriger Lösung zugesetzt wurde. Das Salz löste den Niederschlag zum grösseren Theil auf, der Rest wurde durch ein paar Tropfen Natronlauge in Lösung gebracht. Die so erhaltene Flüssigkeit lieferte durch vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade das Präparat als grobkörniges Pulver mit schön blauem Metallglanz, leicht löslich in Wasser.

0.7438 g Sbst.: 0.0146 g H₂O. — 0.7026 g Sbst.: 0.5602 g Ag.

Gef. Ag 77.74, H₂O (bei 100° in vacuo) 1.98.

Die wässrige Lösung zeigte sich gegen Säuren, Alkalien und Neutralsalze erheblich beständiger als jene des weiter oben beschriebenen Präparats IIc.

Zum Vergleich mit den angeführten Substanzen sei hier das Verhalten des käuflichen, colloïdalen Silbers (Collargol) angeführt: Das Präparat löst sich in Wasser nicht vollständig mit brauner Farbe. Die Lösung kann ohne Veränderung zum Sieden erhitzt werden, dagegen scheidet sie, wie erwähnt, beim Gefrieren das Silber unlöslich ab. Ferner wird die Lösung durch verdünnte, wässrige Lösungen von ätzenden Alkalien, Mineralsäuren, Chlornatrium, secundärem Natriumphosphat und Chlorcalcium sofort unter Abscheidung von grauem Silber gefällt. Auch verdünntes Schwefelammonium bewirkt augenblicklich Fällung.

Besonders auffallend ist der Unterschied im Verhalten meiner Präparate gegen Alkalien und Säuren gegenüber dem des Collargols, das sich gegen diese Reagentien besonders empfindlich erweist.

Ein weiterer Unterschied zeigt sich in der Indifferenz meiner Präparate gegen den galvanischen Strom. Der Versuch, den ich in Gemeinschaft mit Dr. O. Dopfer ausführte, geschah in der von Zsigmondy¹⁾ in seiner schönen Arbeit über das colloïdale Gold angegebenen Weise. Bei Anwendung wässriger Lösungen meiner Präparate, die vorher durch Diffusion möglichst alkaliarm gemacht wurden, zeigte sich bei mehrstündiger Einwirkung des Stromes keinerlei Veränderung. Es trat geringe Gasentwicklung ein, aber die Bildung eines Niederschlages auf der Membran des Dialysators konnte nicht beobachtet werden. Als dann eine Lösung von Collargol in demselben Dialysator elektrolysiert wurde, hatte sich nach wenigen Stunden ein schwarzer Silberschlamm auf der Membran niedergeschlagen.

Auch durch die grosse Wasserlöslichkeit sind die vorstehend beschriebenen Producte gekennzeichnet, wodurch es möglich wird, sehr concentrirte und zugleich beständige Lösungen von colloïdalem Silber herzustellen. Der colloïdalen Natur des in den Lösungen vorhandenen Silbers entsprechend, bildet metallisches Quecksilber auch bei langem Verweilen in der Lösung kein Amalgam. Ebenso wenig konnte bei Lösungen, die länger als ein Jahr aufbewahrt worden waren, eine merkliche Sedimentation beobachtet werden.

Schliesslich sei erwähnt, dass wässrige Lösungen der silberreicheren Präparate auf Glas, Porzellan, glatten Metallflächen etc. zu einer glänzenden, metallisch-blauen Schicht eintrocknen. Werden die so präparirten Gegenstände genügend hoch erhitzt, so hinterbleibt weisses Silber als festhaftender Ueberzug.

359. C. Paal: Ueber colloïdales Gold.

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

(Eingegangen am 20. Mai 1902.)

Werden wässrige Lösungen von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium mit Goldchloridlösung versetzt, so entstehen gelbe, goldhaltige Niederschläge, von denen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur der mit lysalbinsaurem Alkali entstandene auf Zusatz von Natronlauge wieder völlig löst. Giebt man zu lysalbinsaurem oder protalbinsaurem Salz erst Natronlauge im Ueberschuss und dann Goldchlorid hinzu, so entsteht keine Fällung. Die so erhaltenen

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 35.