

387. W. Manchot und J. König: Über Silbersulfat-Kohlenoxyd.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 16. September 1927.)

Vor einiger Zeit haben wir über die Beobachtung berichtet¹⁾, daß Silbersalze unter gewissen Bedingungen Kohlenoxyd addieren. Diese Erscheinung tritt mit Lösungen von Silbersalzen in konz. Phosphorsäure, besonders glatt aber mit Lösungen von Silbersulfat in konz. Schwefelsäure auf. Die Absorption des Kohlenoxyds geht um so schneller und reichlicher vor sich, je konzentrierter die Säure ist und mit überraschender Geschwindigkeit, wenn man anhydrid-haltige Schwefelsäure verwendet. Die Reaktion ist umkehrbar. Durch Evakuieren kann man das Kohlenoxyd vollständig wieder austreiben und von der hinterbleibenden Silberlösung aufs neue absorbieren lassen.

Da die Bedingungen, unter welchen die Bindung des Kohlenoxyds durch das Silbersulfat vor sich geht, die Möglichkeit einer Isolierung der entstandenen Verbindung im festen Zustand vorderhand nicht erkennen lassen — im Gegensatz zu den zahlreichen, im festen Zustand von mir isolierten Verbindungen anderer Elemente der achten und ersten Gruppe des Periodischen Systems — so haben wir Versuche angestellt, um wenigstens das stöchiometrische Verhältnis zwischen Ag_2SO_4 und CO zu bestimmen.

Der Betrag der CO-Bindung hängt von mehreren Umständen ab, wie für derartige Systeme wiederholt von mir entwickelt worden ist²⁾, nämlich im allgemeinen von der Konzentration des gasbindenden Salzes, der Reaktions-Temperatur und dem Partialdruck des Gases, wozu besondere Einflüsse hinzutreten können, wie im vorstehenden Falle der SO_3 -Gehalt der Schwefelsäure. Es kam also darauf an, durch systematische Variationen dieser Bedingungen den Grenzwert der CO-Bindung zu ermitteln. Von diesen Faktoren macht sich hier am stärksten der Anhydrid-Gehalt der Lösung, nächstdann Temperatur und CO-Druck, am wenigsten, da man zweckmäßig gleich von verd. Lösungen ausgeht, die Ag-Konzentration bemerkbar. Die Anwendung niedriger Reaktionstemperatur bei gleichzeitiger Vermehrung des Anhydrid-Gehaltes ist, abgesehen von apparativen Schwierigkeiten, dadurch beschränkt, daß stark anhydrid-haltige Schwefelsäuren bei der Abkühlung erstarren. Letzterem Hindernis ließ sich bis zu einem gewissen Grade ausweichen, indem man den SO_3 -Gehalt so wählte, daß man mit ihm entsprechend dem Erstarrungs-Diagramm³⁾ von dem Erstarrungspunkt für die betr. Versuchstemperatur möglichst abrückt, was natürlich auch empirisch kontrolliert wurde.

Die Ausführung der Versuche, für welche wir uns der von mir wiederholt beschriebenen Apparatur⁴⁾ bedienten, stößt hier durch die Anwendung rauchender Schwefelsäure auf große experimentelle Schwierigkeiten, besonders bei Versuchen mit Überdruck, von welchen viele mißlingen, eine genügende Anzahl jedoch bei sehr sorgfältiger Vorbereitung sich einwandfrei durchführen ließ.

¹⁾ Manchot mit König und Gall, B. 57, 1157 [1924].

²⁾ A. 372, 156 [1910].

³⁾ vergl. Landolts Tabellen [1923], S. 681.

⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 141, 38 [1924]; vergl. A. 372, 153 [1910].

Das Ansteigen der CO-Bindung mit dem SO_3 -Gehalt der Lösung zeigen die folgenden Versuche Nr. 1—6 mit je 2 g Ag_2SO_4 , bei Nr. 5 und 6 je 1 g Ag_2SO_4 , gelöst in 50 ccm Schwefelsäure bei gleichem CO-Druck (100-proz. CO unter 715 mm Luftdruck) und gleicher Reaktions-Temperatur 20° .

Es wurden gefunden auf 1 Atom Silber in Nr. 1.: 0.9 l CO bei 82 % H_2SO_4 ; 2.: 2.6 l CO bei 95 % H_2SO_4 ; 3.: 4.59 l CO bei 100 % H_2SO_4 ; 4.: 5.45 l CO bei 15 % SO_3 ; 5.: 6.57 l CO bei 33 % SO_3 ; 6.: 8.03 l CO bei 50 % SO_3 .

Durch Erniedrigung der Reaktions-Temperatur ließ sich die CO-Bindung weiter steigern.

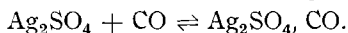
Die Versuche Nr. 7—8 enthielten 1 g Ag_2SO_4 in 50 ccm Schwefelsäure bei 715 mm CO-Druck wie oben.

7.: 9.62 l CO bei 0° und 33 % SO_3 ; 8.: 10.3 l CO bei -15° und 20 % SO_3 .

Wenn außer Temperatur-Erniedrigung noch CO-Überdruck angewandt und zugleich der SO_3 -Gehalt möglichst hoch gehalten wurde, ließ sich eine weitere Zunahme der CO-Bindung erzielen.

In Versuch Nr. 9—14 kamen je 50 ccm Lösung und ca. 0.5 g Ag_2SO_4 zur Anwendung. Gefunden wurden 9.: 7.35 l CO, Reaktions-Temp. 18.7° bei 118 mm CO-Überdruck und 33 % SO_3 (0.5028 g Ag_2SO_4); 10.: 9.3 l CO, Reaktions-Temp. 19° bei 152 mm CO-Überdruck und 33 % SO_3 (0.5000 g Ag_2SO_4); 11.: 9.8 l CO, Reaktions-Temp. 10° bei 591 mm CO-Überdruck und 33 % SO_3 (0.4040 g Ag_2SO_4); 12.: 11.7 l CO, Reaktions-Temp. 0° bei 123 mm CO-Überdruck und 33 % SO_3 (0.4024 g Ag_2SO_4); 13.: 11.6 l CO, Reaktions-Temp. 0° bei 209 mm CO-Überdruck und 33 % SO_3 (0.4014 g Ag_2SO_4); 14.: 10.73 l CO, Reaktions-Temp. -10° bei 85 mm CO-Überdruck und 20 % SO_3 (0.4012 g Ag_2SO_4).

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die CO-Bindung durch Silbersulfat sich dem Grenzwert von 11.2 l nähert, welcher niemals überschritten werden konnte. Dieser Grenzwert bedeutet $\frac{1}{2}$ Mol. CO auf 1 Ag oder 1 Mol. CO auf 1 Mol. Ag_2SO_4 . Man könnte zunächst vermuten, daß der Grenzwert der CO-Bindung ein CO pro Atom Ag sein müsse aus Gründen der Analogie mit Kupfer und Gold. Für Kupfer gilt nach den Versuchen von Manchot und Friend⁵⁾ als Grenzwert das Verhältnis 1 : 1, wie es in der Formel der auch isolierbaren Verbindung $\text{CuCl}, \text{CO}, 2 \text{H}_2\text{O}$ zum Ausdruck kommt. Ebenso wurde auch für das Gold von Manchot und Gall⁶⁾ durch die Darstellung der Verbindung AuCl, CO das gleiche Verhältnis ermittelt. Die Isolierung einer Reihe von Kohlenoxyd-Verbindungen bei den Platinmetallen hat jedoch mancherlei Varianten des Verhältnisses zwischen Metall und Kohlenoxyd kennen gelehrt, und hierin findet unser Schluß eine Stütze, daß tatsächlich die Verbindung $\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{CO}$ auftritt. Falls noch andere Verbindungsverhältnisse zwischen Silbersulfat und Kohlenoxyd existieren, was wohl möglich ist, so muß doch das gefundene stöchiometrische Verhältnis ein CO zu zwei Atomen Silber eine bestimmte Verbindungsstufe repräsentieren in Anbetracht des Umstandes, daß es wohl gelang, von niedrigeren Werten ausgehend, diese Stufe $\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{CO}$ durch die angewandten Versuchsvarianten zu erreichen, aber auf keine Weise gelingen wollte, dieselbe zu überschreiten. Die Bindung des Kohlenoxyds durch Silbersulfat in konz. Schwefelsäure läßt sich also durch die Beziehung formulieren:



⁵⁾ A. 359, 100 [1908].

⁶⁾ B. 58, 2175 [1925].