

0.0798 g Sbst.: 0.1852 g CO₂, 0.0399 g H₂O. — 0.0756 g Sbst.: 0.1755 g CO₂, 0.0386 g H₂O.

C₂₁H₂₃O₅N₃. Ber. C 63.48, H 5.79. Gef. C 63.30, 63.32, H 5.6, 5.71.

Bei allen späteren Versuchen, die genau in derselben Weise ausgeführt wurden, gewannen wir stets den Bambergerschen Hydroxylaminoalkohol.

405. K. A. Hofmann und Ulrich Hofmann: Die Oxydation von Silber unter verdünnten Ammoniak-Lösungen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. November 1928.)

Über die Löslichkeit von Silber in verdünnten Säuren und in verdünntem Ammoniakwasser finden sich in der Literatur¹⁾ kurze Angaben, aus denen hervorgeht, daß fein verteiltes Silber bei Zimmer-Temperatur durch den Sauerstoff der Luft sehr langsam oxydiert wird, was bei der geringen Bildungswärme von etwa 6 Cal. pro Mol. Ag₂O erklärbar erscheint.

Im Hinblick auf das Rosten der Metalle ist das Verhalten des Silbers wichtig, weil die hier langsam verlaufende Reaktion sich zeitlich gut verfolgen läßt, und weil das Silber in so reiner Form zu haben ist, daß Störungen durch Beimengungen fortfallen.

Die Vorversuche ergaben, daß Silber unter wäßrigen Lösungen nicht oxydierend wirkender Substanzen bei Zimmer-Temperatur vom Luft-Sauerstoff doch viel schneller oxydiert wird, als man nach der Literatur glauben möchte.

Z. B. gibt reines Silberblech von 78 qcm bei Luft-Zutritt unter 300 ccm 20-proz. Salzsäure gelöstes Ag = 0.32 g AgCl in 20 Tagen, dasselbe unter 300 ccm 3.5-proz. Ammoniak + 12 g Ammoniumnitrat 0.053 g AgCl in 125 Tagen, dasselbe mit 11 g Ammoniumsulfat statt Ammoniumnitrat 0.058 g AgCl in 125 Tagen.

Silberpulver von 0.01 mm Teilchengröße wird naturgemäß viel schneller angegriffen.

Z. B. geben 3 g Silberpulver unter 200 ccm 6-proz. Ammoniakwasser bei Zimmer-Temperatur in 4 Monaten 0.46 g Silber als Ammino-silberhydroxyd, Ag(NH₃)₂.OH, in die Lösung, d. h. 1/6 des Silbers wird wegxydiert.

Unter reinem, mit Sauerstoff gesättigtem Wasser in 1.5 Monaten ist dagegen die Oxydation des Silbers verschwindend klein, und zwar nicht etwa wegen der geringen Löslichkeit von Silberoxyd; denn unter verd. Essigsäure ist das Silber auch nicht merklich oxydierbar.

Z. B. geben 3 g reines Silberpulver unter 50 ccm 10-proz. Essigsäure in 70 Tagen keine wägbare Auflösung, unter 50 ccm 15-proz. Schwefelsäure gelöstes Silber entsprechend 0.0133 g AgCl, unter 50 ccm 6-proz. Ammoniak-Wasser aber 0.215 g AgCl.

Die Oxydierbarkeit des Silbers unter Ammoniakwasser ist mithin von anderer Größenordnung als unter verdünnten Sauerstoffsäuren, und dies läßt verstehen, warum das kolloide Silber in den amin-, amid- und imidhaltigen Flüssigkeiten und Geweben des Organismus kräftig wirken kann.

¹⁾ z. B. Carey Lea, Sill. [3] 44, 444.

Die charakteristische Wirkung des Ammoniaks ist wohl zu verstehen, weil die an sich geringe Affinität des Oxydationsvorgangs durch Komplexbildung des Oxydes mit dem Ammoniak zu $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ bedeutend verstärkt wird, und die rückläufige elektrochemische Reaktion durch Bildung der Silber-Ionen praktisch vollkommen ausgeschaltet wird, ähnlich wie bei der Auflösung von Silber und Gold in der Cyanid-Laugerei.

Es liegen aber mancherlei Tatsachen vor, wie z. B. die auffällige Oxydierbarkeit des Kupfers unter alkalischen Flüssigkeiten, aus denen auch eine katalytische Beförderung des Oxydationsvorgangs durch Hydroxyl-Ionen abgeleitet werden kann, wie später und an anderem Ort gezeigt werden soll.

Die hier näher untersuchte Auflösung des Silbers in sauerstoffhaltigem Ammoniak nimmt einen sehr auffallenden Gang und scheint zunächst den geläufigen Gesetzen der chemischen Kinetik zu widersprechen: Die vom Silberpulver pro Tag in Lösung gehende Menge Silber hängt nämlich stark ab von dem Volumen der darüber befindlichen Ammoniak-Lösung, und der Vorgang steht nach Monaten still, lange bevor die der Löslichkeit von Silberoxyd in dem betreffenden Ammoniakwasser entsprechende Sättigungsgrenze erreicht ist.

Eine rückläufige Reaktion im Sinne einer Wiederabscheidung von Silbermetall aus der Lösung: $\text{Ag}_{\text{gelöst}} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{pulver}}$ kommt innerhalb der hier erreichbaren Auflösungsgrenzen nicht zur Geltung; denn Auflösungen von Silberoxyd in dem hier stets verwendeten 6.4-proz. Ammoniak scheiden auch bei viel höheren Silberoxyd-Konzentrationen als sie mit Silberpulver je erreicht werden, nach vielen Monaten kein metallisches Silber ab, wenigstens nicht unter den hier stets innegehaltenen Bedingungen.

Die aus dem Silberpulver von dem sauerstoffhaltigen Ammoniakwasser bis zum Stillstand des Vorgangs schließlich gelösten Silbermengen und die erreichbaren Endkonzentrationen an gelöstem Silber zeigen eine sehr auffällige Abhängigkeit von dem Verhältnis der verwendeten Silberpulvermenge zu dem Volumen der Ammoniak-Lösung. Bei 3-facher Menge des Silberpulvers steigen die Grenzwerte unter demselben Ammoniak-Volumen ziemlich genau auf das Dreifache, und dieselben Mengen überschüssiges Silberpulver geben bei kleinerem Flüssigkeits-Volumen höhere Endkonzentrationen an gelöstem Silber als bei größerem Volumen.

Die Auflösung von Silberpulver in sauerstoffhaltigem Ammoniakwasser wird also nicht von den einfachen Gesetzen der Reaktionskinetik beherrscht, sondern sie erlahmt schließlich durch eine Hemmung, deren Maß und zeitliche Einstellung nur indirekt von der Konzentration des gelösten Silbers bedingt wird.

Es lag nahe, diese Hemmung in einer Ableitung des vom Ammoniakwasser nur langsam gelösten Sauerstoffs auf einen von der Silber-Oxydation verschiedenen Vorgang zu suchen, und weil bei der Auflösung des dem Silber verwandten Kupfers in sauerstoffhaltigem Ammoniak reichliche Mengen Nitrit anhaltend gebildet werden, konnte man schließen, daß durch das gelöste Silberoxyd etwa in Form von $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ der zutretende Sauerstoff schließlich ganz gebraucht wird zur Nitrit-Bildung.

Aber die beim Erlahmen der Auflösung gefundenen Nitrit-Mengen sind zu gering, als daß ihre Bildung den Sauerstoff verbrauchen und damit die Oxydation des Silberpulvers hindern könnte. Dabei ist Ammonium-

nitrit in ammoniakalischer Lösung auch in Gegenwart von Silberpulver viele Monate lang beständig und kann somit auch bei langer Versuchsdauer der Messung nicht entgehen.

Eine andere Verwendung des Sauerstoffs, etwa zur Bildung von Stickstoff aus dem Ammoniak oder zur Beseitigung organischer oxydierbarer Stoffe, ist gleichfalls ausgeschlossen, letzteres weil absolut reine Reagenzien verwendet wurden, und beide zusammen deshalb, weil eine über ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung gehaltene Luft-Menge auch nach Monaten unverändert 20.6% Sauerstoff gab, wobei auch keinerlei Veränderung der Lösung erfolgte. Diese Beständigkeit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösungen berichtigt die anderweitigen Angaben der älteren Literatur.

Rekrystallisation des Silberpulvers, d. h. der Übergang von wirksamer feinerer Zerteilung zu gröberen, weniger wirksamen Silberkristallen, findet nicht statt, und auch sonst erfährt das Silberpulver als solches keine Veränderung, die eine dauernde Lähmung erklären könnte.

Erneuert man das Ammoniakwasser nach erreichtem Stillstand der Auflösung, so wird wieder Silber aufgelöst, wenn auch in deutlich verlangsamtem Maße.

Wie die Zeitkurven ergeben, geht die Hemmung von dem gelösten Silber-ammin-oxyd, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, aus, und wenn man dieses durch Zugabe von Ammoniumnitrat oder Ammoniumsulfat in das betreffende Ammino-silbersalz überführt, so wird die Hemmung erst bei viel höheren Silber-Konzentrationen wirksam als ohne solche Zusätze.

Auf anderweitiger Verwendung des Sauerstoffs oder auf kinetischer Gegenwirkung der gelösten Silber-ammine kann demnach die Hemmung und schließliche Lähmung des Vorganges nicht beruhen, wohl aber auf einer Veränderung der Oberfläche des Silbers durch Bildung einer Adsorptionsschicht.

Die einfache Annahme, daß adsorbiertes Silberoxyd oder dessen Ammin die Oberfläche lähme, genügt aber nicht zur Deutung der im Versuchsteil erörterten Zeitkurven, und es läßt sich aus einem Adsorptions-Gleichgewicht nicht erklären, warum bei gleichbleibendem Volumen der Lösung die Endkonzentration von der Menge des Silberpulvers abhängt, zumal da die adsorbierten Mengen jedenfalls äußerst gering sind, wie wir zeigen werden. Auch müßte adsorbiertes Silberoxyd oder ein Ammin durch Waschen mit Ammoniakwasser oder verd. Schwefelsäure vollständig sich beseitigen lassen, und damit müßte die anfängliche Wirksamkeit wieder hergestellt werden, was aber nur in beschränktem Maße erreicht wird.

Widerspruchslos läßt sich die Hemmung erklären durch langsame Bildung kleiner Mengen von Knallsilber oder dem ähnlichen z. B. Ag_3N oder Ag_2NH und dergleichen, das beim Abdunsten ammoniakalischer Silberoxyd-Lösungen allmählich ausfällt, in geschlossenen Gefäßen wie in den vorliegenden Versuchen aber sich nur in sehr kleinen Mengen bildet. Unterstützt von der Oberflächenwirkung in der Adsorptionsschicht, kann indes die Menge des Silbernitrides²⁾ doch schließlich so groß werden, daß die Lähmung zustande kommt. Demgemäß sieht auch unwirksam gewordenenes Silberpulver dunkler aus als wirksames, obwohl analytisch kaum nachweisbare Mengen der lähmenden Substanz sich bilden.

²⁾ Hierfür spricht besonders der stark hemmende Einfluß alkalischer Zusätze, die auch sonst die Bildung von Silbernitrid und ähnlichen Verbindungen befördern.

Zwar wird diese unter Ammoniakwasser durch Luft allmählich waxydiert, aber dies geschieht so langsam, daß die Oberfläche des Silberpulvers bedeckt bleibt infolge der Neuablagerung von Silbernitrid aus der Lösung.

Eine Bestätigung für unsere Annahme, daß ein unlösliches und schwer oxydierbares Produkt aus dem gelösten Silber-ammin die Hemmung bewirkt, konnte durch den Nachweis erbracht werden, daß Zusätze von Chloriden, Bromiden, Jodiden in dieser Reihe zunehmend die Hemmung befördern, entsprechend der Schwerlöslichkeit der Silberhalogenide, und daß die Wirkungsweise dieser Zusätze übereinstimmt mit der durch das Silbernitrid bedingten Reaktions-Beschränkung.

Beschreibung der Versuche.

Um Silberpulver von ziemlich gleicher Teilchengröße (etwa 0.01 mm Durchmesser) und genügender reaktionsfähiger Oberfläche (etwa 600 qcm für 1 g) herzustellen, wurden 120 g Silbernitrat in 1.5 l reinstem Wasser mit 25 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert und mit 70 g reinster Zink-Granalien geschüttelt, bis alles Silber gefällt war. Nach dem Abdekantieren konnte das überschüssige Zink durch Erwärmen mit 7-proz., wiederholt erneuter Schwefelsäure in etwa 4 Tagen vollständig herausgelöst werden. Die endgültige Reinigung erfolgte durch wiederholte 2-tägige Behandlung mit je 1 l 1.5-proz. Ammoniakwasser, Ausdekantieren mit reinstem Wasser und Trocknen auf porösem Ton.

Bei der Empfindlichkeit ammoniakalischer Silberlösungen gegen die verschiedensten organischen Substanzen muß Beimengung von Filterfasern, Staub, fettiger Belag an den Glaswänden strengstens vermieden werden, und sowohl das Wasser als auch die hier stets gebrauchte 6.4-proz. Ammoniak-Lösung müssen aus alkalischer Permanganat-Lösung abdestilliert werden.

Die Konzentration der Ammoniak-Lösung soll während der monatelangen Dauer der Versuche unverändert bleiben, weil die Geschwindigkeit der Auflösung des Silberpulvers hiervon stark beeinflußt wird.

Z. B. geben 3 g Silberpulver unter 100 ccm 6.4-proz. Ammoniakwasser und dauernder Sauerstoff-Sättigung in 67 Tagen Silber in die Lösung = 0.4047 g AgCl, unter 3.2-proz. Ammoniakwasser aber 0.2570 g AgCl, mithin der Ammoniak-Konzentration annähernd proportionale Silbermengen.

Soweit während der Versuche Sauerstoff oder Luft zugeleitet werden mußte, wurden diese Gase durch gleichfalls 6.4-proz. Ammoniakwasser geleitet, um in den Versuchgefäßen die Konzentration nicht zu verändern.

Schwankungen der Raum-Temperatur um einige Grade sind von geringem Belange, und sie konnten meistens dadurch wirkungslos gemacht werden, daß alle zu vergleichenden Versuche gleichzeitig angesetzt und in demselben Raume fortgeführt werden. Ebenso ließ sich der bei zerstreutem Tageslicht geringe Einfluß der Belichtung ausgleichen oder durch braune Gläser ausschließen.

1. Zeitlicher Verlauf der Auflösung von Silberpulver in 6.4-proz. Ammoniakwasser unter dauernder Sauerstoff-Sättigung und die Abhängigkeit von den absoluten Mengen.

Hierzu wurden 9 g Silberpulver mit 300 ccm 6.4-proz. Ammoniakwasser in einer braunen Literflasche unter Sauerstoff in gleichen Zwischen-

räumen geschüttelt und Proben zur Silber-Bestimmung entnommen. Hieraus ließ sich unter Berücksichtigung des jeweiligen Volumens die in Lösung gegangene Silbermenge einfach berechnen. Diese ist im Folgenden stets als Chlorsilber angegeben, obwohl nicht dieses selbst, sondern das vom Sauerstoff gebildete Silberoxyd als $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ sich in der Lösung befindet.

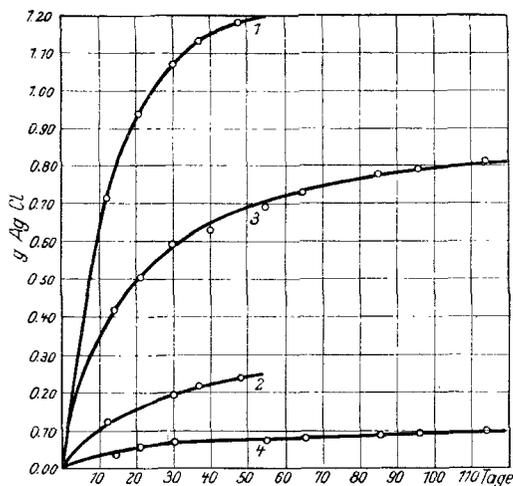


Fig. 1.

In Zeichnung 1 sind die Tage in der Abscisse, die dem gelösten Silber entsprechenden Mengen g Chlorsilber in der Ordinate aufgetragen. Kurve 1 entspricht der vom Silberpulver in der betreffenden Zeit abgegebenen, aufgelösten Silbermenge; Kurve 2 gibt die jeweiligen Konzentrationen, d. i. die in 50 ccm enthaltene Silbermenge als g Chlorsilber gewogen. Beide Kurven konvergieren nach etwa 60 Tagen zu Horizontalen, d. h. der Lösungsvorgang erlahmt in dieser Zeit nahezu vollständig, obwohl das Lösungsvermögen der Ammoniak-Lösung für Silberoxyd

noch lange nicht erreicht ist.

Wird das ungelöst gebliebene Silberpulver mit reinstem Ammoniakwasser ausdekantiert und danach unter 500 ccm neuem Ammoniakwasser wie zuerst behandelt, so erhält man Kurve 3 für die in Lösung gegangene Silbermenge und Kurve 4 für die jeweiligen Konzentrationen.

Die nahezu vollständige Erlahmung in der ersten Versuchsreihe ist also durch Ausdekantieren mit frischem Ammoniakwasser teilweise behoben worden, aber nicht vollständig, wie es sein müßte, wenn das in Ammoniakwasser lösliche Silber-ammin-oxyd, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, kinetisch oder durch Adsorption die Lähmung bewirkt hätte. Obwohl das nach der ersten Versuchsreihe ausdekantierte Pulver von 7.8 g in der zweiten Versuchsreihe unter der 1.67-fachen Flüssigkeitsmenge steht, bleibt sein oxydatives Lösungsvermögen doch weit hinter dem anfänglichen zurück.

Würde diese Verschlechterung des Silberpulvers in einer Verminderung der Oberfläche durch Herauslösen der feineren Silberteilchen oder in einer Vergrößerung durch Rekrystallisation bestehen, denn könnte wohl Kurve 3 ungefähr den gefundenen Verlauf nehmen, nicht aber die der Konzentration entsprechende Kurve 4. Denn bei der auf 120 Tage ausgedehnten zweiten Versuchsreihe konvergiert die Konzentration auf 0.10, bei der ersten Versuchsreihe auf 0.27; d. h. das schon einmal gebrauchte Silberpulver läßt die zuerst erhältliche Konzentration niemals mehr erreichen. Eine Verminderung der Oberfläche des Silberpulvers würde zwar die Einstellung der Endkonzentration zeitlich verzögern, aber schließlich müßte doch dieselbe Konzentration zustande kommen, was offenbar nicht der Fall ist.

Eine rückläufige Reaktion, $\text{Ag}_{\text{Pulver}} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{gelöst}}$ kommt nicht in Betracht, denn Lösungen von Silberoxyd in 6.4-proz. Ammoniakwasser scheiden auch bei höheren Konzentrationen als den hier vorkommenden in den Versuchszeiten kein Silber ab. Auch würde so der niedrige Verlauf von Kurve 4 im Vergleich zu Kurve 2 nicht erklärt werden.

Man muß annehmen, daß die Qualität des Silberpulvers hinsichtlich der Fähigkeit, mit dem Sauerstoff und Ammoniak sich zu verbinden, unter den obigen Grenzkonzentrationen bis nahe zur Unwirksamkeit sich verschlechtert, und daß diese Verschlechterung auch durch Waschen mit frischem Ammoniakwasser nur langsam behoben wird.

Am besten lassen sich die Verhältnisse überblicken, wenn man die Auflösungs-Geschwindigkeit als Funktion der Zeit und der Konzentration aufzeichnet auf Grund der Kurven 1 und 2 in Zeichnung 2.

Die Ordinaten geben die pro Tag gelösten Silbermengen in g Chlorsilber an; Kurve 1 gehört zu den Zeit-Abscissen, Kurve 2 gehört zu den darunter geschriebenen Abscissen der Konzentration = g Chlorsilber in 10 ccm gefunden. Beide Kurven enthalten einen Wendepunkt, d. h. die Geschwindigkeit nimmt anfangs beschleunigt, später verzögert ab und wird bei kleinen Werten asymptotisch konstant.

Würde die Konzentration des gelösten Silbers den Abfall der Geschwindigkeit G kinetisch durch Gegenreaktion bewirken, so müßte eine allgemeine Gleichung gelten: $G = \text{Auflösung} - \text{Abscheidung}$ (= Funktion der Konzentration). Dann würde Kurve 2 ohne Wendepunkt bei einer bestimmten Konzentration die Abscisse erreichen und $G = \text{Null}$ werden, was aber, wie die Zeichnung lehrt, nicht eintritt. Vielmehr wird die Verminderung der Geschwindigkeit, die Hemmung anfangs mit der steigenden Konzentration beschleunigt, vom Wendepunkt ab verzögert und nähert sich bei sehr kleiner Geschwindigkeit der Konstanz.

In diesem stationären Zustand wird die Hemmung, das ist nach dem vorausgehenden, aus Zeichnung 1 abgeleiteten Schluß die Verschlechterung der Oberfläche des Silberpulvers, gleich schnell erzeugt und wieder beseitigt. Dies stimmt überein mit der vorhin erwähnten Tatsache, daß die Verschlechterung durch nachfolgende Behandlung mit frischem Ammoniakwasser und Luft langsam wieder zurückgeht. Dies findet naturgemäß auch während der Versuche statt, und so wird durch den dauernden Zutritt von Sauerstoff die Hemmung schließlich stationär, nachdem die Auflösungs-Geschwindigkeit des Silberpulvers zu sehr kleinen Werten herabgesunken ist.

Die Verschlechterung der Silber-Oberfläche und die hierdurch bewirkte Hemmung der Auflösungs-Reaktion besteht in der Bedeckung des Pulvers mit einer unlöslichen und nur langsam oxydierbaren Substanz, die sich aus dem gelösten Silber-ammin, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{OH}$, allmählich bildet, und die mit den als Berthollets Knallsilber bezeichneten Verbindungen Ag_3N , Ag_2NH identisch oder doch verwandt ist. Sie soll kurz als Silbernitrid bezeichnet werden.

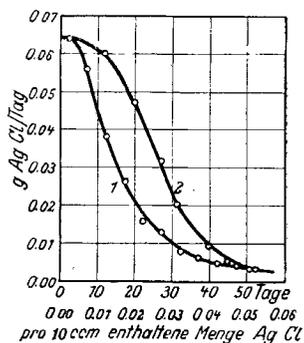


Fig. 2.

Weil die Bildung dieser Stoffe durch alkalische Zusätze befördert wird, beschleunigen solche, wie z. B. Soda, auch den Eintritt der Hemmung bei der Auflösung des Silberpulvers, und, entsprechend der dunklen Farbe dieser Produkte, wird das Silberpulver allmählich dunkler.

Weil sich unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen das hemmende Nitrid aus dem gelösten Ammin $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ nur sehr langsam bildet, kann in der hierfür erforderlichen Zeit um so mehr Silber in die Lösung gehen, je mehr Silberpulver vorhanden ist, und bei gleichem Ammoniak-Volumen können verschiedene Endkonzentrationen erreicht werden.

2. Der Nachweis der Beständigkeit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösungen gegen Sauerstoff

mußte geführt werden, um zu entscheiden, ob durch anderweitigen Verbrauch des Sauerstoffs die Auflösung des Silbers gehemmt und schließlich gelähmt werden kann. Zunächst wurde versucht, die Volumen-Änderung der über ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung stehenden Luft- oder Sauerstoff-Mengen zeitlich zu verfolgen durch Verbindung des Gasraumes mit einer mit Quecksilber gefüllten Hempel-Bürette. Es zeigte sich aber, daß das Quecksilber mit der feuchten, ammoniak-haltigen Luft deutlich reagiert, indem unter Oxydation die gelbe Millonsche Base sich bildet.

Um Quecksilber-Niveaus zu vermeiden, wurde einfach festgestellt, ob der Sauerstoff-Gehalt von Luft über ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung sich ändert.

Hierzu diente Silberoxyd aus 25 g Silbernitrat mit reinster Natronlauge gefällt, ausdekantiert und in 1 l 4-proz. Ammoniakwasser gelöst. Hiermit wurden Vier-Kugel-Hempel-Pipetten gefüllt und 90 ccm Luft eingefüllt. Als Abschluß dienten Glashähne. Nach 100 Tagen bei schwachem zerstreuten Tageslicht ergab sich der Sauerstoff-Gehalt der Luft fast unverändert zu 20.4 % bzw. 20.6 %.

Entgegen älteren Angaben sind somit derartige Lösungen bei Zimmer-Temperatur sehr beständig, sie verbrauchen keinen Sauerstoff, entwickeln keinen Stickstoff und scheiden auch kein Silber ab. Silbernitrid bildet sich hier höchstens in Spuren, weil die Flüssigkeit dauernd mit Sauerstoff gesättigt ist.

3. Einfluß von Zusätzen auf den Lösungsvorgang des Silbers.

Nach dem Vorhergehenden ist das in der ammoniakalischen Lösung sich anhäufende Ammin $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ mittelbar die Ursache der Hemmung und des schließlichen Stillstandes der Auflösung des Silbers, indem sich aus dem Ammin langsam der die Silberfläche bedeckende und lähmende Niederschlag bildet.

Demgemäß kann man die Auflösung des Silbers von vornherein hemmen, wenn man eine der an sich erreichbaren Endkonzentration entsprechende Menge Silberoxyd von Anfang an zugibt. Man kann aber auch die Auflösung befördern durch Zusätze, die das stark basische Ammin $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ durch Salzbildung stabilisieren. Sehr förderlich erweisen sich hierbei Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat.

Bei diesen streng vergleichenden Versuchen war die Einhaltung völlig gleicher Bedingungen für alle Ansätze während der ganzen, von 60 bis auf 125 Tage ausgedehnten Dauer erforderlich. Hierzu wurden gleiche Gefäße von je 70 ccm Inhalt in einem ab-

geschlossenen Glasbehälter (Exsiccator) nebeneinander gestellt und der Raum dauernd mit Sauerstoff gesättigt.

Die Gefäße enthielten, außer den besonders angegebenen Zusätzen, je 2 g Silberpulver und 40 ccm 6.4-proz. reinstes Ammoniakwasser = 0.15 Mol. Ammoniak. Als zahlenmäßiger Ausdruck für die Wirkung der Zusätze gilt hier die prozentische Differenz $\frac{b-a}{a} \cdot 100 = \Delta$, worin a die ohne Zusatz gelöste Silbermenge in g Chlorsilber bedeutet, b die mit dem Zusatz gefundene. $+\Delta$ entspricht einer Erhöhung, $-\Delta$ einer Erniedrigung. Die schließlich, bei nahezu stillstehender Reaktion in 80—100 Tagen, aufgelöste Silbermenge wird, in Mol. Chlorsilber ausgedrückt, mit Ag bezeichnet.

a) Erhöhende Zusätze:

$\frac{1}{100}$ Mol. $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ gibt $+\Delta = 15$ und $\text{Ag} = 1.8/1000$ Mol.; $\frac{2}{100}$ Mol. $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ gibt $+\Delta = 74$ und $\text{Ag} = 2.6/1000$ Mol.

Das Ammoniumnitrat wirkt demnach nur bei großem Überschuß auf das Silber-ammin-oxyd soweit bindend zu $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2.\text{NO}_3$, daß die Bildung des hemmenden Niederschlags stark verzögert wird.

Mißt man die Änderung von Δ mit der Zeit, so findet man ein starkes Anwachsen, woraus hervorgeht, daß durch das Ammoniumnitrat nicht die Oxydation des Silbers befördert wird, sondern nur die Hemmung in eben bezeichneter Weise abnimmt. Wohl ebenso stark wie Ammoniumnitrat wirkt Harnstoff-Nitrat in äquivalenter Menge, weil es durch das weit überschüssige Ammoniak zu Ammoniumnitrat umgesetzt wird.

Ammoniumsulfat $\frac{1}{100}$ Mol. gibt $+\Delta = 37.5$ und $\text{Ag} = 2/1000$ Mol.

Kaliumnitrat $\frac{1}{100}$ Mol. und Kaliumsulfat $\frac{1}{100}$ Mol. sind ziemlich wirkungslos, weil sie von dem schwächer basischen Ammino-silberhydroxyd nicht umgesetzt werden.

Natriumnitrit $\frac{1}{200}$ Mol. ist in Gegenwart von $\frac{1}{100}$ Mol. Ammoniumnitrat wirkungslos, woraus folgt, daß Bildung oder Zerfall von Ammoniumnitrit hier keine Rolle spielt.

b) Erniedrigende Zusätze:

Alkalien oder Soda $\frac{1}{100}$ Mol. geben $-\Delta = 25$ und mehr, weil hierdurch der Übergang von gelöstem Silber-ammin-oxyd in den hemmenden Niederschlag befördert wird.

Silbernitrat $\frac{2}{100}$ Mol. und freies Silberhydroxyd $\frac{3}{1000}$ Mol. verhindern die Auflösung des Silbers vollständig; man findet schließlich nur die dem zugesetzten Silber gleiche Menge in der Lösung. Die hier angegebenen Mengen von gelöstem Silber sind bedeutend größer als die ohne Zusätze vom Ammoniakwasser aus dem Silberpulver schließlich auflösbaren Mengen von $1.6/1000$ Mol., und durch die überhöhte Konzentration von Silber-ammin-oxyd wird der hemmende Niederschlag gebildet, bevor noch Silber aus dem Silberpulver in Lösung gehen kann.

Gibt man neben dem Silberhydroxyd $\frac{3}{1000}$ Mol., noch Ammoniumnitrat $\frac{2}{100}$ Mol. hinzu, so wird das Silber-ammin-oxyd durch Salzbildung so weit stabilisiert, daß noch 70% der vorgegebenen Silberoxyd-Menge aus dem Silberpulver hinzugelöst werden können.

Sehr charakteristisch ist die durch Halogenide bewirkte Erniedrigung weil hier durch spurenweise Abscheidung von Silberhalogenid die Silberoberfläche noch weiter geschädigt wird als durch das nitrid-artige Abscheidungsprodukt aus dem Silber-ammin-oxyd.

$\frac{2}{100}$ Mol. Salmiak gibt $-\Delta = 40$ und $\text{Ag} = 0.9/1000$ Mol.

Wenn das Silberpulver vorher schon bis zum Ende der Reaktion unter Ammoniakwasser sich befunden hat, dann verstärkt die hierbei eingetretene Hemmung die Wirkung des Salmiaks, und $\frac{2}{100}$ Mol. Salmiak gibt $-\Delta = 54$ und $\text{Ag} = 0.5/1000$ Mol.

Stärker erniedrigend wirken Kaliumchlorid und Natriumchlorid.

$\frac{1}{1000}$ Mol. Kaliumchlorid gibt $-\Delta = 45$ und $\text{Ag} = 0.9/1000$ Mol.

$\frac{2}{1000}$ Mol. Kaliumchlorid gibt $-\Delta = 58$ und $\text{Ag} = 0.4/1000$ Mol.

$\frac{2}{100}$ Mol. Kaliumchlorid gibt $-\Delta = 70$ und $\text{Ag} = 0.32/1000$ Mol.

$\frac{2}{100}$ Mol. Natriumchlorid gibt $-\Delta = 68$ und $\text{Ag} = 0.33/1000$ Mol.

Die starke Erniedrigung durch Chloride beruht auf adsorptiver Bedeckung des Silbers durch Chlorsilber, denn es nimmt so gebrauchtes Silberpulver am Licht eine leicht lila Tönung an, während ohne Chloride das Pulver nur einen schwachen bräunlich grauen Schimmer zeigt, der von dem hier schon öfters erwähnten Silbernitrid herrührt.

Die adsorbierten Hemmungsstoffe beiderlei Art sind auf der gelähmten Oberfläche nur in sehr geringen Mengen vorhanden; denn wenn man nach Ausdekantieren mit reinstem Wasser die Pulver mit verdünntem Ammoniak oder Schwefelsäure nachwäscht, so gehen nur unwägbare Spuren Silber in die Lösung. Man weiß ja aus vielen anderen Beispielen, daß minimale Mengen adsorbierbarer Stoffe aktive Oberflächen lähmen können.

Eine Fällung von Chlorsilber im analytischen Sinne findet auch bei viel höheren Silber-Konzentrationen, in der Lösung nicht statt. Gibt man nämlich gleich anfangs Silberoxyd entsprechend $\frac{3}{1000}$ Mol. Chlorsilber zu, neben $\frac{2}{100}$ Mol. Salmiak oder Kaliumchlorid, so bleibt das Silber innerhalb der analytischen Wägungsgrenzen gelöst, und es können obige Konzentrationen nebeneinander bestehen bleiben ohne Fällung und ohne Neuauflösung von Silber aus dem Silberpulver. Daß die Auflösung des Silbers nach dem Vorausgehenden schon bei erheblich geringeren Silber-Konzentrationen durch die Chloride zum Stillstand gebracht wird, beruht demnach nicht auf einer dem Massenwirkungs-Gesetz gehorchenden rückläufigen Reaktion, sondern auf Lösung der Oberfläche durch spurenweise adsorbiertes Chlorsilber.

Durch Ammoniumnitrat kann man die Wirkung der Chloride zurückdrängen, weil hierdurch das gegen Chlor-Ionen wesentlich beständigere Nitrat des Silberammins in der Lösung gebildet wird, z. B.:

$\frac{1}{1000}$ Mol. Kaliumchlorid + $\frac{1}{100}$ Mol. Ammoniumnitrat gibt $-\Delta = 15$ und $\text{Ag} = 1.9/1000$ Mol.

Daß Salmiak merklich weniger stark erniedrigt als die Alkalichloride, läßt sich am einfachsten erklären aus der durch den Umsatz: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Cl} + \text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ erhöhten Ammoniak-Konzentration der Lösung, die, wie weiter vorne gezeigt worden ist, die Auflösung des Silbers annähernd proportional befördert, wogegen ein, wenn auch nur geringer, Zusatz von Kaliumchlorid im obigen Sinne durch Bildung von Alkalihydroxyd die Alkalität erhöht, wodurch die Bildung des hemmenden Silbernitrides aus der Ammino-silberbase befördert wird.

Weil das Bestreben zur Bildung von Bromsilber größer ist als das von Chlorsilber, wirkt Kaliumbromid viel stärker erniedrigend auf die Auflösung des Silbers als Kaliumchlorid, und die Hemmung durch Bromid kann durch Ammoniumnitrat nicht behoben werden.

$\frac{1}{1000}$ Mol. Kaliumbromid gibt $-\Delta = 88$ und $\text{Ag} = 0.2/\frac{1}{1000}$ Mol., $\frac{1}{1000}$ Mol. Kaliumbromid + $\frac{1}{100}$ Mol. Ammoniumnitrat gibt $-\Delta = 86$.

Bei größeren Mengen Kaliumbromid nimmt die erniedrigende Wirkung ab, und für $\frac{1}{100}$ Mol. Kaliumbromid ist $-\Delta = 13$, weil hier schon die Stabilisierung des gelösten Silbers durch Bildung des Doppelsalzes AgBr , KBr einsetzt.

Bei Zusätzen von Kaliumjodid muß wegen der sehr geringen Löslichkeit von Silberjodid im Ammoniakwasser die Erniedrigung viel stärker sein als bei den anderen Halogeniden.

$\frac{1}{10000}$ Mol. Kaliumjodid gibt $-\Delta = 91$ und $\text{Ag} = 0.14/\frac{1}{1000}$ Mol.

Größere Mengen, wie etwa $\frac{1}{100}$ Mol. Kaliumjodid, geben $-\Delta = 70$, sind also weniger wirksam, weil die Bildung des stabileren Doppelsalzes AgJ , KJ entgegenwirkt.

Mißt man den zeitlichen Verlauf der Auflösung des Silberpulvers im Ammoniakwasser bei Zusatz von Kaliumchlorid, so findet man, daß $-\Delta$, d. h. die Hemmung, mit der Zeit zunimmt, z. B. 35 in 17 Tagen, 42 in 47 Tagen, 50 in 125 Tagen, d. h. es wirkt das Chlorid nicht als solches hemmend auf die Oxydation des Silbers durch den gelösten Sauerstoff, sondern es bildet sich der hemmende Niederschlag mit steigender Konzentration des gelösten Silbers in zunehmendem Maße.

Schluß: Die bei erhöhenden und bei erniedrigenden Zusätzen gefundenen Tatsachen stehen im Einklang mit der aus den vorhergehenden Abschnitten gefolgerten Annahme, daß die Auflösung von Silberpulver in sauerstoff-haltigem Ammoniakwasser durch Bildung einer schwerlöslichen Adsorptionsschicht auf dem Silber verzögert und schließlich zum Stillstand gebracht wird.

406. H. Staudinger, M. Asano, H. F. Bondy und R. Signer: Über Isopren und Kautschuk, 13. Mitteilung¹⁾: Über die Konstitution des Kautschuks.

(Eingegangen am 12. November 1928.)

Es ist überaus interessant, daß in Bezug auf den Bau des Kautschuks sowie aller hochmolekularer Naturprodukte zwei grundverschiedene Anschauungen existieren, und daß beide durch Experimentaluntersuchungen gestützt werden. Die beiden Auffassungen über die Konstitution des Kautschuks sollen im Folgenden diskutiert werden.

I. Konstitution des Kautschuks nach R. Pummerer²⁾.

R. Pummerer verfißt die Richtigkeit der Harriesschen Grundanschauung, „daß ein Kautschuk-Stammkohlenwasserstoff existiert, der infolge irgendwelcher Umstände zur Assoziation neigt und so ein riesenhaftes Molekulargewicht des Kautschuks vortäuscht. Die Frage, ob diese

¹⁾ 12. Mittel.; Kautschuk 1927, 63. 11. Mittel. ebenda 1925, Heft 1 u. 2. Diese wurde fälschlicherweise als 10. Mittel. bezeichnet. 10. Mittel. Helv. chim. Acta 9, 549, [1926].

²⁾ vergl. Kautschuk 1927, 233.