

Über Silberjodidnitrat und Silberjodid

von

R. Fanto.

Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1903.)

Die Einwirkung einer Anzahl von Hydriden mit durch Metallatome vertretbarem Wasserstoff, wie H_2S , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , C_2H_2 , auf eine Lösung von salpetersaurem Silber liefert in erster Phase Doppelverbindungen mit Silbernitrat: $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$, $\text{PAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$, $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$, $\text{SbAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$, $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot \text{AgNO}_3$, die bei fortgesetzter Einwirkung des Fällungsmittels in das entsprechende Sulfid, Phosphid etc. übergeführt werden.

Ganz ähnlich verläuft die der Zeisel'schen Methoxylbestimmungsmethode¹ zugrunde liegende Reaktion zwischen Alkyljodiden und alkoholischer Silbernitratlösung. Das Reaktionsprodukt wurde von Zeisel (l. c.) qualitativ untersucht und als eine Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat erkannt.

Behufs quantitativer Untersuchung habe ich unter Einhaltung der bei Alkoxybestimmungen gebräuchlichen Versuchsbedingungen — durch Einleiten von mit Jodmethyldampf beladenem Kohlendioxydgas in überschüssige alkoholische Silbernitratlösung — diese Doppelverbindung hergestellt.

¹ Monatshefte für Chemie, 6, 989.

So einfach die Darstellung der Verbindung auf diesem Wege ist, gelingt es doch nicht, mag der Überschuß an Silbernitrat noch so groß sein, sie vollkommen frei von Jodsilber zu erhalten. Im Einleitrohre sinkt nämlich die Konzentration der Silberlösung in kürzester Zeit so weit, daß es dort zur Ausscheidung von Jodsilber kommt, wodurch eine allerdings sehr geringe, aber unvermeidliche Verunreinigung des gebildeten weißen Niederschlages verursacht wird. Hingegen scheint das Vorschreiten der Reaktion bis zur Bildung von Jodsilber gänzlich verhindert zu werden, wenn das Gemenge von Kohlendioxyd und Methyljodiddampf nicht in die Silbernitratlösung, sondern auf deren Oberfläche geleitet wird, während die Flüssigkeit durch einen Rührer in steter Bewegung gehalten wird. Die angegebenen Analysenzahlen wurden jedoch, bevor mir dieser Umstand zur Kenntnis gelangte, ermittelt.

Die Verbindung wird, wenn der Jodiddampf langsam und in sehr großer Verdünnung durch die alkoholische Silbernitratlösung streicht, in Form kleiner glänzender Krystallnadeln, bei rascherer Bildungsweise als weißer voluminöser Niederschlag erhalten, dessen krystallinische Struktur nur unter dem Mikroskope zu erkennen ist. Ein Waschen derselben ist unmöglich, da sowohl Wasser als auch absoluter Alkohol zersetzend wirken. Durch rasches Absaugen und Aufstreichen auf Tonplatten gelingt es aber, ihn vollkommen trocken und fast frei von adhärierendem Silbernitrat zu erhalten.

Die mit dem so gewonnenen rein weißen und trockenen Produkte (eine mehrtägige Trocknung im luftverdünnten Raum über P_2O_5 ergab keine Gewichtsveränderung) ausgeführte Analyse lieferte Werte, die infolge der oberwähnten geringfügigen Verunreinigung mit Jodsilber nicht vollkommen mit den berechneten Zahlen übereinstimmen, aber immerhin nur eindeutig sind und beweisen, daß die Verbindung die Zusammensetzung $AgJ \cdot 2AgNO_3$ besitzt. Die nachstehenden Werte wurden erhalten, indem die Verbindung durch Erwärmen mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure zu Jodsilber und Silbernitrat zersetzt wurde, worauf sich die Menge der Spaltungsprodukte aus dem Gewichte des AgJ und des aus dessen Filtrate gefällten $AgCl$ ergab.

0·9998 g Substanz lieferten 0·4177 g AgJ und 0·4894 g AgCl, entsprechend 0·5802 g AgNO₃.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Ag J · 2 Ag NO ₃
AgJ	41·78	40·85
AgNO ₃	58·03	59·14

Die Verbindung ist in trockener Luft, im Exsikkator, gegen Licht nahezu unempfindlich; an feuchter Luft hingegen tritt schon nach wenigen Tagen infolge eintretender Zersetzung in Jodsilber und Silbernitrat Schwärzung ein. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkel und schmilzt im Kapillarrohr bei 118 bis 119° C. (unkorr.) zu einer braunen, klaren Flüssigkeit.

Beim Übergießen mit wenig Wasser zersetzt sie sich teilweise unter Gelbfärbung, teilweise tritt Lösung ein. Es ist diese aber nicht als eine rein wässrige, sondern durch die angegebene Zersetzung in Jodsilber und Silbernitrat bedingte Solution des unzersetzten Anteiles der Substanz in Silbernitratlösung zu betrachten. Weiterer Zusatz von Wasser bewirkt vollständige Zersetzung und starke Trübung der über der Hauptmenge des AgJ stehenden Flüssigkeit durch Ausscheidung von fein verteiltem Jodsilber.

Eine Reihe von Forschern¹ ist auf anderen Wegen zu dieser Verbindung gelangt und es besteht zwischen meinen Erfahrungen und den vorhandenen Angaben nur eine Ungleichheit im Schmelzpunkt und im Verhalten gegen Lichtwirkung.

Risse (l. c.) gibt den Schmelzpunkt zu 105° C. an und hebt hervor, daß sich die Verbindung am Lichte rasch schwärze. Zur Aufklärung dieser Verschiedenheiten habe ich dieselbe nach seinen Angaben durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. Silbernitrat mit 1 Mol. Jodsilber dargestellt, aber auch bei dem so gewonnenen Produkte den Schmelzpunkt zu 119° C. gefunden und im Exsikkator fast keine Einwirkung durch

¹ Weltzien, *Annalen der Chemie*, 95, 127; Schnauss, *Poggendorf's Annalen*, (2), 82, 260; Stüremberg, *Poggendorf's Annalen*, (2), 143, 12; Risse, *Annalen der Chemie*, 111, 39 u. a. m.

Licht wahrgenommen. Risse hat den Schmelzpunkt nicht im Kapillarrohre, sondern durch Eintauchen des Thermometers in die schmelzende Substanz bestimmt. Dieser Umstand oder vielleicht eine minimale Verunreinigung der Risse'schen Substanz mit Silbernitrat mag die Differenz in den Zahlen erklären.

Das aus der Doppelverbindung durch Zersetzung mit Wasser gewonnene Jodsilber wird zum Teil in Form von Pseudomorphosen nach den Krystallen der Muttersubstanz, zum Teil als Emulsion erhalten. Dieses Jodsilber wie auch das durch Fällung von Silbernitrat mit Jodkalium in wässriger Lösung erhaltene, angeblich amorphe Produkt hellen das Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen deutlich auf, sind also optisch anisotrop.

Im Verhalten gegen Licht zeigt das aus der Doppelverbindung erhaltene Jodsilber keinen wesentlichen Unterschied gegenüber dem durch Fällung mit überschüssigem Silbernitrat erzeugten, gut ausgewaschenen Produkte, das heißt, es ist wenig lichtempfindlich, während das aus Silbernitrat mit überschüssigem Jodkalium erhaltene gar nicht, mit Silbernitrat verunreinigtes stark lichtempfindlich ist.

Auch in der Dichte ist zwischen dem aus der Doppelverbindung und dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Jodsilber kaum ein Unterschied wahrzunehmen. Die Dichte des gefällten Jodsilbers wird von den unterschiedlichen Forschern hingegen sehr verschieden angegeben und zwar schwanken die Angaben zwischen 5·02 und 5·91.¹

Ein Umstand, der bei der Dichtebestimmung des Jodsilbers von ziemlicher Bedeutung ist, scheint nicht genügend beachtet worden zu sein und ist möglicherweise imstande, die oben angeführten Differenzen wenigstens teilweise zu erklären.

Fizeau² macht darauf aufmerksam, daß Jodsilber sich zwischen -10 und $+70^{\circ}$ C. beim Erwärmen zusammenzieht, beim Erkalten ausdehnt, also einen negativen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, den er auch für geschmolzenes hexagonales und sogenanntes amorphes Jodsilber bestimmt hat. Die Dichte-

¹ Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie, II, 2, 786.

² Comptes-rendus, 64, 314, 771.

änderung, die das Jodsilber schon durch Erwärmen auf 100° C. erfährt, ist aber, wie ich nun gefunden habe, eine bleibende. Heiß gefälltes oder auch erst nach der Fällung auf dem kochenden Wasserbade erwärmtes Jodsilber, gleichgiltig, ob durch Zersetzung der Doppelverbindung oder Wechselwirkung von Jodiden und Silbersalzen hergestellt, zeigt bei 15° C. eine merklich höhere Dichte als das auf kaltem Wege gewonnene.

Für die nachfolgenden Dichtebestimmungen wurde das Jodsilber einerseits durch Zersetzung der Doppelverbindung mit Wasser, andererseits durch Fällung von überschüssigem Silbernitrat mit Jodkalium hergestellt. Die Produkte wurden durch Dekantation mit kaltem destillierten Wasser sorgfältigst ausgewaschen und mit ausgekochtem und erkaltetem Wasser in ein Pyknometer gespült. Die Flüssigkeit wurde in diesem nach längerem Stehen in Wasser von 15° C. auf die Marke eingestellt und Pyknometer samt Inhalt gewogen. Aus dem Gewichte des bei 15° C. mit ausgekochtem Wasser, dann des mit Jodsilber und Wasser gefüllten Pyknometers und des Jodsilbers, welches schließlich nach Filtration durch ein Asbestfilter und Trocknung gewogen wurde, ließ sich das spezifische Gewicht des Jodsilbers ermitteln, ohne befürchten zu müssen, daß die Bestimmung, wie dies bei trockenen pulverigen Stoffen zumeist geschieht, durch der Substanz anhängende Luft gestört würde.

Versuche. 1. AgJ aus der Doppelverbindung, kalt behandelt. 2. AgJ aus der Doppelverbindung, warm behandelt. 3. AgJ aus überschüssigem AgNO_3 und JK, kalt behandelt. 4. AgJ aus überschüssigem AgNO_3 und JK, warm behandelt.

a) Pyknometer + H_2O :

1. 125·0107, 2. 124·7465, 3. 125·0107, 4. 124·7465 g.

b) Pyknometer + H_2O + AgJ:

1. 126·8437, 2. 126·1580, 3. 126·0257, 4. 126·6040 g.

c) AgJ:

1. 2·2257, 2. 1·7058, 3. 1·2333, 4. 2·2449 g.
 D_{15}^{15} 1. 5·66, 2. 5·79, 3. 5·64, 4. 5·79.

Die Werte wurden nur auf zwei Dezimalen ausgerechnet, da bei dieser Art der Dichtebestimmung und den verhältnismäßig geringen verwendeten Substanzmengen die dritte Dezimale bereits unsicher erscheint. Die durch die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum bedingte Korrektur bleibt innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler und wurde daher nicht berücksichtigt.