Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte, und über Silberchlorür;

von

Ernst Freiherrn von Bibra, Dr. phil. u. med.

Während einer grösseren, archäologisch-chemischen Arbeit: „Ueber alte Eisen- und Silberfunde“ wurde theilweise meine Aufmerksamkeit auf die Zersetzungen geleitet, welche das Silber und seine Legirungen durch längeres Liegen unter der Erde erleiden, und so entstand nachträglich eine Reihe von Versuchen, welche ich hier folgen lasse.

Fast unerlässlich erscheint es, eine kurze Zusammenstellung der Arbeiten und Ansichten der Chemiker vor auszuschicken, welche sich bereits mit den Chlorverbindungen des Silbers beschäftigten; da aber die Angaben nicht wohl in chronologischer Reihenfolge zu geben waren, so versuchte ich, dieselben auf die nachstehende Weise zusammen zu stellen, welche, wie ich glaube, wenigstens einigermaassen die Uebersicht erleichtert, waren hier und da auch Wiederholungen kaum zu vermeiden.

I. Schwärzung des Chlorsilbers überhaupt.

a. Berzelius spricht von Silbersubchlorür. Dasselbe ist von den Chemikern längst beobachtet worden, indessen ist seine Natur wenig bekannt. Scheele zeigte, dass bei Schwärzung des Chlorsilbers im Lichte Reduction stattfindet, Salzsäure wird frei, und bei Behandlung des schwarzen Chlorsilbers mit Ammoniak bleiben schwarze Flocken zurück, die er für metallisches Silber erkannte. Man schloss aus diesen Beobachtungen, dass nur Licht und Feuchtigkeit gleichzeitig einwirkend schwärzen; dem aber ist nicht so, denn vollkommen trocken, und selbst in eine Glasröhre eingeschlossen, schwärzt es sich. (Berzelius Lehrbuch d. Chemie, 4. Aufl. 4, 626; 1836.)

40 v. Bibra: Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers

b. Neutrales salzsaures Silberoxyd (Chlorsilber) wird zersetzt durch die Einwirkung des Lichts, wodurch es zuerst violett und dann schwarzgrau wird. Chlor entweicht, metallisches Silber bleibt zurück. (Meissner, Handwörterbuch der allgem. und technischen Chemie. 4, 897; 1829.)

c. Das Wasser, unter welchem die Schwärzung von Chlorsilber vor sich geht, zeigt Spuren von Salzsäure, es muss deshalb ein Theil des Silbers sein Chlor abgegeben haben. (Scholz, Lehrbuch d. Chemie 1, 715; 1829.)

d. Schwarzes Chlorsilber entsteht sowohl vollkommen getrocknet und in Glasröhren eingeschlossen, als auch feucht, und eben so gänzlich von Wasser bedeckt. (Mitscherlich, Lehrbuch d. Chemie 2, 275; 1840.)

e. Chlorsilber schwärzt sich im Lichte und verliert eine Spur Chlor, die aber so gering ist, dass sie durch Wägung kaum zu bemerken. (Handwörterbuch d. Chemie 7, 909; 1859.)

Chlorsilber wird im Lichte zerlegt, Chlor entweicht, Chlorür bleibt zurück. Salpetersäure löst dieses Chlorür nicht, Ammoniak aber zerlegt es in lösliches Chlorsilber und graues metallisches Silber, welches jetzt leicht in Salpetersäure löslich ist. (A. a. O. S. 926.)

Salpetersäure stellt die weisse Farbe nicht wieder her. Die schwarze Färbung entsteht daher nicht durch metallisches Silber, sondern durch Chlorür, welches durch Ammoniak in Chlorid und metallisches Silber zerfällt. (A. a. O. S. 937.)

f. Bringt man in eine Glasröhre von etwa 0,5 Met. Länge und 3 Centim. Durchmesser eine mit Silberlösung gefüllte, geschlossene Glaskugel, nebst einer anderen, welche die äquivalente Menge von Chlorkaliumlösung enthält, füllt man die Röhre möglichst mit Chlorwasser, und setzt sie nun zugeschmolzen, und nachdem durch Schütteln die Glaskugeln zertrümmert worden sind, dem direkten Sonnenlichte aus; so bleibt das gebildete Chlorsilber weiss, so lange noch freies Chlor vorhanden ist, färbt sich aber langsam durch seine ganze Masse roth-

braun, wenn das Chlor in Salzsäure übergegangen, und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Die braune Farbe verschwindet im Dunkeln, und selbst im diffusen Tageslichte nach einiger Zeit vollkommen, kehrt aber im directen Sonnenlichte wieder und lässt sich beliebig oft hervorrufen und vernichten. (Morren, Jahresbericht 1867, S. 110.)

g. Bei der Schwärzung des Chlorsilbers wird nur Salzsäure, ohne alles Sauerstoffgas frei. (Buchholz, Berthelot, Guthrie, H. Vogel.)

h. Die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte beruht auf Reduction zu passivem, in Salpetersäure nicht löslichem Silber. (Guthrie, Draper.)

i. Chlorsilber färbt sich trocken, und eben so unter Wasser, unter Chlorentwicklung violett, grauschwarz, schwarz. (H. Vogel.)

k. Chlorsilber wird blassviolett in zwei Tagen unter Salpetersäure von 1,23. Im Sonnenlichte, unter derselben Säure, in einer Stunde: dunkelviolett. Unter Salpetersäure von 1,4 im Tageslichte: weiss, im directen Sonnenlichte in einer Stunde: blassviolett, welche Färbung in vier Stunden nicht zunimmt. (Wittstein, Repertor. 63, S. 226.)

l. Weisses Chlorsilber wird im Dunkeln unter reinem Wasser, bei $+20-22^{\circ}$, noch mehr aber bei $+75$, grau. In der Flüssigkeit ist Chlor. (Mulder, Silberprobir-methode, Leipzig 1859, S. 62.)

m. Chlorsilber bis auf $+30^{\circ}$ und darüber erwärmt, schwärzt sich nicht. (Pl. Heinrich und Link, als Citat in einer Abhandlung von Dulk. (Dies Journ. 3, 233; 1834.)

II. Substanzen und Momente, welche hindernd auf die Schwärzung des Chlorsilbers einwirken.

a. Chlorsilber bei $+60-80^{\circ}$ gefällt, und bei dieser Temperatur in der Flüssigkeit gelassen, schwärzt sich in mehreren Tagen nicht. Dunkel gefärbtes wird etwas

42 v. Bibra: Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers

heller beim Erwärmen, doch nie ganz weiss. Ist das Chlorsilber in Berührung mit organischen Substanzen gefärbt, so wird es nicht heller durch Erwärmen. (Pohl, Berichte d. Wiener Akad. 6, 574.)

b. Eine Spur Calomel dem Chlorsilber beigemengt, verhindert die Schwärzung im Lichte. (H. Rose.)

c. Die Schwärzung erfolgt nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit, daher nicht im Vacuum, über Schwefelsäure, und auch Weingeist schützt längere Zeit. (Seebeck, Pogg. Ann. 9, 172.)

d. Die Schwärzung tritt ein, gleichgültig ob als Chlorsilber mit überschüssigem Silbersalz, oder mit überschüssigem Chlormetall bereitet wurde. Sie wird verlangsamt durch concentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure und durch Eisenoxydulsalze, aufgehoben durch rauchende Schwefelsäure und Quecksilberchlorid. (H. Vogel, Pogg. Ann. 119, 497.)

e. Chlorsilber schwärzt sich nicht unter Salpetersäure und Salzsäure. (Scheele.)

f. Es schwärzt sich unter verdünnter und rauchender Salpetersäure, und das reducirte Silber wird passiv. (Guthrie.)

g. Chlorsilber schwärzt sich nicht unter Chlorwasser und unter schwefelsaurem Eisenoxydul. (Wetzlar, Pogg. Ann. 9, 172.)

III. Zersetzungen des schwarzen Chlorsilbers.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Geschwärztes Chlorsilber wird in Salpetersäure nicht angegriffen. (Berzelius, Lehrb. d. Chem. 4, 626; 1836.)

b. Chlorsilber, in einer verschlossenen Flasche unter Wasser dem Lichte ausgesetzt, theilt dem Wasser starken Chlorgeruch mit. Lässt man das Wasser verdunsten, so nimmt das Wasser wieder neues Chlor auf, dieses dauert mehrere Monate, bis endlich im Wasser nur Salzsäure enthalten ist. Das innere Chlorsilber bleibt unverändert. (Wetzlar, Schweig. 52, 466.)

c. Chlorsilber, wie bei b. angegeben, in einer verschlossenen Flasche dem Lichte ausgesetzt, verlor 1,473 Milligramm. für 1 Grm. Chlorsilber. (Tennant, Fischer.)

d. Ammoniak löst geschwärztes Chlorsilber, metallisches Silber bleibt zurück. (Mitscherlich, Lehrbuch d. Chemie 2, 275, 1840.)

e. Aus schwarzem Chlorsilber, bereitet aus Blattsilber und Kupferchlorid, nimmt erwärmte Salpetersäure etwas Silber auf und hinterlässt in Ammoniak fast gänzlich löslichen Rückstand. (Dulk, dies Journ. 3, 233; 1834.)

f. Unter wässrigem Chlor, Eisen- und Kupferchlorid wird geschwärztes Chlorsilber in weisses umgeändert, und Eisen- oder Kupferchlorür entsteht. (Wetzlar.)

g. Kochende Salpetersäure löst aus Silberchlorür kein Silber, ein Beweis, dass kein freies Silber vorhanden. (Wetzlar.)

h. Ammoniak zieht Chlorsilber aus, und hinterlässt schwarzes, metallisches Silber. (Scheele, Dulk, Wetzlar, Wöhler.)

i. Unter Salpetersäure behält Chlorsilber seine schwarze Farbe. (A. Vogel, Gilb. 72, 286.)

k. Schwarzes Chlorsilber löst sich vollständig in Ammoniak. (Berthelot.)

IV. Darstellung von schwarzem Chlorsilber, beziehungsweise Silberchlorür.

a. Ueberschüssiges Chlor in ammoniakalische Chlorsilberlösung geleitet, giebt schwarzes Chlorsilber. (Cavillier, Journ. d. Pharm. 1830, Sept. S. 552.)

b. Durch Einwirkung von Eisen- und Kupferchlorid entsteht schwarzes Chlorsilber. (Wetzlar, Schweigg-Seidel, Jahresb. 1828, 2, 466.)

c. Fein zertheiltes Silber wirkt nicht auf Eisenchloridlösung. (Schafhäutl, Ann. Chem. Pharm. 44, 27.)

d. Aus Silberoxydul und seinen Salze, besonders aus dem citronensauren Silberoxydul, ist schwarzes Chlorsilber

44 v. Bibra: Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers

durch Salzsäure darstellbar. (Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 30, 3.)

e. Silberchlorür wird dargestellt, durch Behandlung von citronensaurem Silberoxydul mit Salzsäure, als eine graue, käsige Masse. Die Schwärzung, welche das Silberchlorid durch Licht erleidet, rührt von Bildung des Chlörürs her, und eben so die Schwärzung der Silberblättchen, durch Kupferchlorid. (Graham-Otto, Lehrb. d. Chemie 2, Abtheil. III, S. 728.)

f. Salmiaklösung auf metallischem Silber eingetrocknet, giebt, unter Verflüchtigung von Ammoniak, Chlorsilberammonium, das Chlorsilber wird durch das Metall zu Subchlorür. Wird das Salz abgespült, so bleibt ein schwarzer Fleck. (H. Rose.)

Zusammenstellung meiner eigenen Beobachtungen über geschwärztes Chlorsilber.

Was zuerst die Substanzen betrifft, welche die Schwärzung des weissen Chlorsilbers verhindern, so fand ich die von allen Chemikern gemachte Erfahrung vollständig bestätigt, dass nämlich unter Kupferchlorid und eben so unter Eisenchlorid die Schwärzung nicht eintritt.

Nicht allzu fern lag der Gedanke, dass die gelbe Farbe der Eisenchloridlösung, theilweise wenigstens, diese Nichtfärbung bedinge, es ist aber das nicht der Fall, denn unter CurcumaLösung, welche in der Färbung jener des angewendeten Eisenchlorids vollständig gleich gestellt ist, tritt rasch die Färbung ein.

Wie die Lösungen der genannten Chloride, verhindert auch eine nur geringe, dem Chlorsilber zugesetzte Menge von Calomel, die Schwärzung vollständig.

Unter Salpetersalzsäure erhielt ich nur geringe Spuren einer bräunlichen Färbung.

Auch unter Schwefelsäure erhielt ich Schwärzung, doch geht der ganze Process bedeutend verlangsamt vor sich. Theilweise stimmt dies mit der Beobachtung von H. Vogel, II, d doch nicht gänzlich, denn ich erhielt auch unter

rauchender Schwefelsäure dieselbe verlangsamte Schwärzung.

Unter Salpetersäure, sowohl unter verdünnter, als auch unter rauchender, erhielt ich rasche und vollständige Färbung, was theilweise den Erfahrungen Wittstein's I, k und vollständig jenen von Scheele I, e widerspricht.

Bezüglich der Angaben Mulder's I, l, der von Heinrich und Link I, m, und endlich jener von Pohl II, a fand ich Folgendes:

I, l. Weisses Chlorsilber, bei vollkommenem Lichtabschlusse, unter Wasser erwärmt bis zu $+20-22^{\circ}$ und endlich auf 75° , färbte sich bei fast achttägiger Behandlung, nicht im mindesten dunkler. Auf blauem Lakmuspapier zeigte das Wasser nicht die mindeste Einwirkung, sehr geringe Spuren von aufgelöstem Chlorsilber waren indessen in der Flüssigkeit nachzuweisen.

Es mag hierbei bemerkt werden, dass Chlorsilber in heissem Wasser nicht ganz unbedeutend löslich ist. Die Löslichkeit des Chlorsilbers in concentrirter Salpetersäure hat Dr. Thorpe nachgewiesen.¹⁾ Sorgfältige Versuche ergaben ihm, dass in 100,000 Theilen der Säure etwa 2 Theile Chlorid sich lösen, und dass die Gegenwart von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes auf dieses Löslichkeitsverhältniss ohne Einfluss ist. Ganz besonders interessant war mir aber die Beobachtung Thorpe's, dass durch Licht geschwärztes Chlorid weniger löslich ist. Es wurden auf 100,000 Theile Säure nur 0,8 des geschwärzten Chlorides gefunden.

Concentrirte Chlornatriumlösung nimmt ebenfalls nicht unbedeutende Mengen Chlorsilber auf, und es ist dasselbe durch öftere Erneuerung des Chlornatriums endlich vollständig zu lösen.

II, m. Vollkommen trocknes, weisses Chlorsilber, vollständig gegen das Licht geschützt und im Sandbade erwärmt, bis ein mit dem Sande leicht bedeckter Papier-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 5, 393.

streifen eine schwache gelbliche Färbung zu zeigen begann, färbte sich in Zeit von fünf Minuten hellgrauviolett, bei zerstreutem Tageslichte (bedeckter Himmel) bei gleicher Temperatur und Zeit etwas, doch sehr wenig dunkler, ohne Erwärmung aber fand im Tageslichte bei gleicher Zeit keine bemerkbare Färbung statt.

Bei einer $+100^{\circ}$ übersteigenden Temperatur wird also trocknes Chlorsilber im Dunkeln und eben so im Lichte in kurzer Zeit deutlich gefärbt.

II, a. Die meisten während meiner zahlreichen Versuche gefällten Chlorsilberniederschläge wurden bis zu $+60-70^{\circ}$ erwärmt, vor dem Filtriren aber stets wieder vollständig erkalten gelassen. Meinen Erfahrungen nach färbten sich dieselben indessen eben so leicht und in derselben Zeit als nicht erwärmte Niederschläge, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wurden.

Vollständig bestätigt fand ich aber die Angabe von H. Vogel, II, d bezüglich des gleichen Verhaltens des mit überschüssigem Silbersalze oder überschüssigem Chlormetall dargestellten Chlorsilbers.

Ich stellte zu allen Versuchen über dasselbe eigene Quantitäten der Verbindung nach beiden Richtungen hin dar und richtete speciell mein Augenmerk auf etwaige Verschiedenheit in ihrem Verhalten, da ich glaubte, vielleicht manche sich widersprechende Angaben hierdurch erklären zu können, indessen verhielten sich beide stets vollständig gleich.

Bezüglich der Erscheinungen, welche beim Belichten des Chlorsilbers unter Wasser vorkommen, stimmen alle Chemiker darin überein, dass Chlor (Salzsäure) frei wird, während sich das Chlorsilber schwärzt.

Ich beobachtete genau dasselbe. Trocknes Chlorsilber wurde unter Wasser gebracht und dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Es zeigten sich sofort aufsteigende kleine Gasbläschen, aber diese sind atmosphärische, dem Chlorsilber mechanisch anhängende Luft. Bald indessen zeigt sich Chlorgeruch, ein über und eben so ein in die Flüssigkeit gebrachter Streifen Lakmuspapier wird gebleicht,

nicht roth gefärbt, das Chlorsilber schwärzt sich, und bei intensivem und ziemlich warmem Sonnenlichte ist in einigen Stunden eine grünliche Färbung des Wassers zu bemerken.

Die gleichen Vorgänge, selbstverständlich nur langsamer, finden statt bei geschmolzenem Chlorsilber und eben so bei natürlich in derben Stücken vorkommendem, welches ich aus Chile mitbrachte.

Wird dieses geschwärzte Chlorsilber mit Salpetersäure behandelt, so wird es weder entfärbt, noch zeigt die Säure Spuren von aufgelöstem Silber; behandelt man aber geschwärztes Chlorsilber mit Ammoniak, so löst sich rasch der grösste Theil desselben, und nun bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher sich vollkommen in Salpetersäure löst.

Der Ausdruck I, e: „Ammoniak zerlegt es in lösliches Chlorsilber und graues metallisches Silber“ ist, in Ermangelung eines anderen, ganz gut, aber er bringt keine Klarheit in die Vorgänge, unter welchen diese Zerlegung vor sich geht. Hierzu kommen aber noch andere ganz sonderbare Dinge.

In der überwiegenden Mehrzahl von Fällen freilich löst sich das geschwärzte Chlorsilber, mit Hinterlassung eines in Salpetersäure löslichen Rückstandes.

Aber ich habe, ohne irgendwie einen Grund der Erscheinung angeben zu können, unter scheinbar ganz gleichen Umständen, geschwärztes Chlorsilber gänzlich und ohne allen Rückstand in Ammoniak löslich gefunden. Aber nur ein einziger Gewährsmann, Berthollet, III k, (dies Journ. 3, 233) steht mir zur Seite.

Nicht minder eigenthümlich ist eine zweite Thatsache. Dass Chlor entweicht, wenn weisses Chlorsilber unter Wasser dem Lichte ausgesetzt wird, ergiebt der Augenschein, aber durch Wägung erhält man keinen Gewichtsverlust. Einzig meines Wissens, Fischer fand 1,473 Mgrm. Verlust für 1 Grm. Chlorsilber.

Mannichfache Schwierigkeiten bieten sich freilich dar bei genauer Wägung des vorher mit Wasser behandelten Chlorsilbers, aber diese Schwierigkeiten bedingen eher

einen scheinbaren Verlust als Zunahme, oder ein gleiches Gewicht.

Was mich selbst betrifft, so habe ich nicht versucht, unter irgend einer Flüssigkeit belichtetes Chlorsilber später zu wägen, aber ich habe mehrfache Proben mit dem trocknen Präparate nach dieser Richtung hin angestellt.

Kleine Glasschalen, gefüllt mit über Chlorcalcium getrocknetem, vollkommen weissem und reinem Chlorsilber, und mit einem als Pistill dienenden kurzem Glasstäbchen versehen, wurden sorgfältig gewogen und hierauf unter weissen Glasglocken belichtet. Mittelst des erwähnten Pistilles wurde die Oberfläche fast täglich erneut, aber nach einer Belichtung von fünf Wochen, während welcher Zeit sich sämmtliche Proben tief dunkelgrau gefärbt hatten, konnte ich nicht die geringste Gewichtsabnahme finden.

Das so belichtete Chlorsilber verhielt sich übrigens ganz normal, das heisst, es gab an Salpetersäure keine Spur von Silber ab, löste sich in Ammoniak und hinterliess den bewussten schwarzen, jetzt in Salpetersäure löslichen Rückstand.

Ich versäumte diesen verhängnissvollen Rückstand in grösseren Mengen darzustellen, ihn gewichtlich zu bestimmen und näher zu untersuchen, werde aber bei einer zweiten Reihe von Untersuchungen über Silberverbindungen dies nachzuholen suchen.

Vorläufig kam es mir vorzugsweise darauf an, zu erfahren, ob dieses geschwärzte Chlorsilber Silberchlorür sei, und ich glaube mit Bestimmtheit behaupten zu können, dass dies nicht der Fall ist.

Wie man weiter unten sehen wird, löst Salpetersäure von reinem Silberchlorür mit Leichtigkeit etwa 20 Proc., von geschwärztem Chlorsilber aber keine Spur, und diese einzige Thatsache ist sicher schon entscheidend.

Die Frage indessen, was geschwärztes Chlorsilber eigentlich sei, liegt, wie es scheinen will, stets noch einigermaassen im Argen. Die „Zerlegung“ durch Ammoniak ist keineswegs hinlänglich erklärt, und eben so eigenthümlich

erscheint es, dass, wenn gleich nur in wenigen Fällen, die Substanz in Ammoniak vollständig und ohne den schwarzen Rückstand zu hinterlassen, löslich ist. Nicht minder auffällig ist endlich die zweifelhafte Gewichtsabnahme, trotz dem nicht zu leugnenden Entweichen von Chlor.

Cavallier, auf dessen Versuche ich unten zurückkomme, hat (Journ. d. pharm. 1830, Sept., S. 552) die Meinung ausgesprochen, dass geschwärztes Chlorsilber von dem weissen nur in Hinsicht der „Cohäsion“ abweiche, in chemischer Beziehung aber ganz mit demselben übereinstimme. Dies würde ziemlich gleichbedeutend sein mit einer „veränderten Lage der Atome“ oder einem „veränderten Molekularzustande“, und vielleicht mag diese Meinung der Wahrheit näher kommen, als die Ansicht, dass geschwärztes Chlorsilber Chlorür sei.

Silberchlorür.

IV, a. Die Angabe Cavallier's, dass überschüssiges Chlorgas durch eine ammoniakalische Chlorsilberlösung geleitet, schwarzes Chlorsilber gebe, wurde geprüft.

Ein Strom gut getrockneten Chlors wurde, bei Lichtabschluss, durch eine ammoniakalische Chlorsilberlösung geleitet. Nach längerer Zeit trübte sich die Flüssigkeit, und endlich setzte sich ein schwarzer, scheinbar körniger Niederschlag ab, welcher schwer zu Boden fiel, während sich die Flüssigkeit klärte, und durch fortgesetztes Hindurchleiten von Chlor auch nicht wieder trübte.

Es fand sich indessen, als jetzt die Einwirkung des Gases unterbrochen wurde, in der Flüssigkeit noch Silber, fällbar durch Säure. Da das Chlor nicht weiter zu fällen schien, wurde der schwarze Niederschlag abfiltrirt, über Chlorcalcium getrocknet und untersucht.

War derselbe geschwärztes Chlorsilber, so durfte Salpetersäure auf ihn nicht einwirken, war er Silberchlorür, so musste ein Theil desselben in der Säure löslich sein, während ein anderer, grösserer Theil (siehe weiter unten)

50 v. Bibra: Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers

mit schwarzer Farbe ungelöst zurück bleiben, und nun in Ammoniak vollständig löslich sein musste.

Es löste sich in der That ein Theil der Substanz in der Säure, aber der Rückstand bestand aus rein weissem Chlorsilber, welches abfiltrirt gewaschen und geschmolzen 76 Proc. Chlorsilber ergab.

Bei einer zweiten Probe derselben Darstellung wurde zuerst mit Ammoniak behandelt und 84 Proc. Chlorsilber ausgezogen, während der nun schwarze Rückstand in Salpetersäure vollständig löslich war.

Andere Versuche mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung von derselben Concentration ergaben ähnliche Resultate, aber stets verschiedene Mengen des restirenden weissen, so wie des zuerst mit Ammoniak ausgezogenen Chlorsilbers.

Ich habe hieraus den Schluss gezogen, dass der Körper, welchen man nach Cavallier's Methode erhält, geschwärztes Chlorsilber nicht ist, sondern wirklich Silberchlorür, indessen bei verschiedenen Versuchen mit verschiedenen Mengen noch unzersetzten Chlorsilbers, weshalb dieses Verfahren zur Darstellung von Silberchlorür sich nicht eignet.

Es bedarf kaum einer Erwähnung, dass von einer Entstehung „des geschwärzten Chlorsilbers“ nicht die Rede sein kann, indem der Apparat vollständig gegen das Licht geschützt und die Temperatur eine solche war, bei welcher Chlorsilber sich nicht schwärzt.

Ähnliche Resultate hat Dulk erhalten (dies Journ. 3, 287), nur war das von ihm dargestellte Präparat etwas heller in der Farbe als die meinigen, und er sagt nach Angabe seiner Versuche:

„Hieraus geht nun hervor, dass das von Cavallier untersuchte schwarze Chlorsilber, in Rücksicht des Cohäsionszustandes verschieden, hinsichtlich seiner chemischen Beschaffenheit aber nicht verändert gewesen (?), dass es aber ganz etwas anderes, als das vom Sonnenlichte geschwärzte Chlorsilber sei.“

IV, b. Nach Wetzlar (a. a. O.) wird Silbersubchlorür

(Silberchlorür) gebildet, wenn man Kupfer- oder Eisenchlorid auf Blattsilber einwirken lässt.

Ich stellte diesen Versuch auf folgende Weise an.

Gewogene Mengen von Blattsilber wurden mit überschüssiger Kupferchloridlösung und eben so weitere Mengen mit Eisenchlorid, unter stetem Umrühren, bei gewöhnlicher Temperatur fünf Minuten lang behandelt, rasch filtrirt, gewaschen, bis das Waschwasser keine Spur der Chloride mehr zeigte, und hierauf über Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Behandlung mit den Chloriden zerfielen die Silberblätter rasch und stellten kleine schwarze Partikel dar. Nach dem Trocknen zeigte die mit Kupferchlorid behandelte Silbermenge eine Gewichtszunahme von 11,09 Proc., jene mit Eisenchlorid 9,20 Proc.

Unter dem Mikroskope zeigten sich bei beiden Präparaten deutlich kleine Blättchen, und wurden die Proben vorher stark mit Wasser geschüttelt, so nahmen mehrere derselben Silberglanz an.

Bei beiden Präparaten wurde durch kalte Salpetersäure nichts gelöst, mithin war keine Spur von Silberchlorür vorhanden, Ammoniak aber löste rasch und reichlich Chlorsilber, fällbar durch Säuren, der Rückstand aber bestand aus Silberblättchen, welche sich leicht in Salpetersäure lösten.

Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass auf der Oberfläche des Silbers sich Chlorsilber bildete, welches die Einwirkung der Salpetersäure verhinderte, dass dieses Chlorsilber durch Ammoniak entfernt und der aus Silber bestehende Rückstand hierdurch in Salpetersäure löslich wurde, und ferner endlich, dass durch diese Methode zuverlässig kein Silberchlorür gebildet wird.

Auch Dulk hat gleiche Resultate erhalten und eben so dieselben Schlüsse gezogen wie ich. —

Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man durch Behandlung von citronensaurem Silberoxydul mit Salzsäure Silberchlorür, welches sich bei öfters wiederholten Darstellungen stets gleich verhält.

Citronensaures Silberoxyd.

Ich stellte das citronensaure Silberoxyd dar durch Fällung von säurefreiem salpetersaurem Silber mittelst citronensaurem Natron, und bemerke zugleich, dass das erhaltene Salz sich gleich verhielt, sowohl bei Anwendung von überschüssigem Silber, als auch bei überschüssig zugesetztem citronensaurem Natron.

Das so erhaltene Salz stellt ein blendend weisses Pulver dar, setzt sich rasch zu Boden und wurde zuerst durch Decantiren und hierauf auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen.

Es schwärzt sich ziemlich rasch am Lichte, verliert schon zwischen $+ 60$ und 70° sein Wasser, verändert hierauf über Chlorcalcium sein Gewicht nicht mehr und nimmt auch an der Luft kein Wasser mehr auf. Mit kaltem Wasser behandelt nehmen 1000 Wasser 6 Theile des Salzes auf.

Wird es über der Weingeistflamme erwärmt, so entsteht eine leichte Detonation, das Salz wird theilweise aus der Schale geschleudert und der verbleibende Rückstand ist Silber mit Kohle gemengt. Das citronensaure Silberoxyd ist in Ammoniak leicht löslich und aus der Auflösung fällt Salzsäure Chlorsilber.

Citronensaures Silberoxydul.

Das Salz wurde dargestellt durch Behandlung des Oxydes mittelst gewaschenen und wieder getrockneten Wasserstoffs, während das Oxyd ständig bis auf nahezu $+ 100^{\circ}$ erwärmt wurde.

Schon nach einer Viertelstunde färbt sich das weisse Salz bräunlich, aber es ist nöthig, dasselbe möglichst fein gerieben in das Kölbchen zu bringen, in welchem es dem Gasstrome ausgesetzt wird, um durch öfteres Umschütteln die Oberfläche stets zu erneuern.

Ich behandelte auf diese Weise das citronensaure Silberoxyd so lange, bis dasselbe, nach wiederholter Wägung,

keinen Gewichtsverlust mehr zeigte und endlich eine fast vollständig schwarze Farbe angenommen hatte. Meist war hierzu eine Dauer von 7—8 Stunden nöthig, und vorkommende Zeitunterschiede werden ohne Zweifel durch die Menge des angewendeten Oxydes und eben so durch den nicht stets gleichmässigen Gasstrom bedingt.

Der so erhaltene Körper ist citronensaures Silberoxydul, welchem aber stets noch eine gewisse Menge freier Citronensäure anhängt.

Das Salz wurde deshalb auf ein Filter gegeben und mit kaltem Wasser gewaschen, bis weinrothe Färbung des Wassers eintrat und die saure Reaction desselben nahezu oder gänzlich verschwunden war, hierauf vierundzwanzig Stunden lang mit Salzsäure behandelt, und das sich ziemlich leicht zu Boden setzende Chlorür zuerst durch Decantiren und dann auf dem Filter gewaschen. Die zuerst beim Decantiren erhaltene und aus Salzsäure bestehende Flüssigkeit zeigte beim Verdünnen mit Wasser Spuren von Chlorsilber, welche wohl von Resten des nicht vollständig durch Wasserstoff zersetzten citronensauren Silberoxydes herrührten, da dieses Salz, mit Salzsäure behandelt, sich in Chlorsilber verwandelt.

Die hierauf mit Wasser gut gewaschene Substanz wurde endlich über Chlorealcium getrocknet, und man kann annehmen, dass man für 1,000 angewandtes citronensaures Silberoxyd 74—76 Proc. Silberchlorür erhält.

Ich habe das so erhaltene Silberchlorür für rein angesehen, wenn die quantitative Analyse desselben gut stimmende Resultate ergab, was fast immer der Fall war, wenn das angewendete Oxyd, nach längerer Behandlung mit Wasserstoff, keinen Gewichtsverlust mehr erlitt und schliesslich hinreichend gewaschen wurde.

Das auf solche Weise erhaltene Silberchlorür ist ein schwarzes Pulver, welches über Chlorealcium getrocknet kein Wasser aus der Luft mehr anzieht.

Beim Glühen sintert es zusammen, erleidet aber keinen Gewichtsverlust.

Es ist in Ammoniak zum grösseren Theile löslich,

54 v. Bibra: Die Schwärzung d. Chlorsilbers am Lichte.

und der etwa 20 Proc. betragende Rückstand wird von Salpetersäure gelöst.

Eben so löst Salpetersäure, und der unlösliche Rückstand wird nun wieder von Ammoniak aufgenommen.

Cyankalium löst ebenfalls, und bei öfterer Erneuerung des Lösungsmittels scheint dasselbe grössere Mengen aufzunehmen als Ammoniak. Allein Cyankalium löst auch bei längerer, mehrere Monate dauernder Einwirkung gewisse Mengen von metallischem Silber, wie mir Versuche ergaben, welche ich mit reinem, vorher mit Ammoniak und dann mit Wasser behandelten Silberpulver anstellte.

Schwefelsäure löst etwa 2 Proc. des Chlorürs.

Essigsäure und Kali sind ohne Einwirkung.

Weitere Versuche, welche ich mit dem auf oben angegebene Weise bereiteten Silberchlorür anstellte, übergehe ich und schliesse mit der quantitativen Analyse desselben.

Im Mittel von 15 gut stimmenden Versuchen erhielt ich, gleichviel ob zuerst mit Ammoniak oder mit Salpetersäure behandelt wurde:

	Gefunden.	Berechnet.
AgCl	80,22	79,95
Ag	19,78	20,05

was ungezwungen zu der Formel Ag_4Cl_3 führt.

Ich glaube, durch die vorstehenden Untersuchungen nachgewiesen zu haben:

dass ich durch das angegebene Verfahren wirklich Silberchlorür erhielt,

dass die von mir gefundene Zusammensetzung und die aus derselben entwickelte Formel die richtige ist, und endlich.

dass das durch Einwirkung des Lichts geschwärzte Chlorsilber nicht als Silberchlorür betrachtet werden darf.