Über das sogenannte Silberperoxynitrat.

Von

S. TANATAR.

RITTER (1804) und später GROTHUS (1852) haben bemerkt, daß bei der Elektrolyse von Silbernitrat zwischen Platinelektroden an der Anode eine schwarze, krystallinische Silberverbindung sich bildet, die sie für Silbersuperoxyd — Ag_2O_2 — gehalten haben. Später haben FISCHER und besonders MAHLA¹ mit der Darstellung und Analyse dieser Verbindung sich beschäftigt und gefunden, daß sie Silbernitrat enthält, oder richtiger, bei 110° in Sauerstoff, Silberoxyd und Silbernitrat zerfällt. FISCHER drückt die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $2\text{Ag}_2\text{O}_2, \text{AgNO}_3, \text{H}_2\text{O}$ aus; MAHLA bezeichnet sie als $5\text{Ag}_2\text{O}_2, 2\text{AgNO}_3, \text{H}_2\text{O}$.

Die wichtige Thatsache, daß diese Verbindung mehr Sauerstoff enthält als selbst reines Silbersuperoxyd — Ag_2O_2 —, scheint zuerst BERTHELOT gefunden zu haben, der ihre Zusammensetzung durch die Formel $4\text{Ag}_2\text{O}_3, 2\text{AgNO}_3, \text{H}_2\text{O}$ ausdrückt.² In der letzten Zeit haben MULDER und SULC gezeigt,³ daß die Verbindung kein Wasser enthält; daß sie bei 110° mehr Sauerstoff abgibt, als reines Ag_2O_2 es liefern kann; daß ihre Zusammensetzung sehr gut durch die Formel $\text{Ag}_7\text{NO}_{11} = 3\text{Ag}_2\text{O}_2, \text{AgNO}_5$ ausgedrückt wird. Man kann also annehmen, daß bei der Elektrolyse des Silbernitrats an der Anode Silberpernitrat — AgNO_5 — und Silberperoxyd — Ag_2O_2 — entstehen, die zu einer Doppelverbindung zusammentreten. Daher ist die Verbindung „Silberperoxynitrat“ genannt.

Da die Angaben über die Zusammensetzung dieser Verbindung weit auseinander gehen und die Annahme der Bildung einer Über-

¹ Ann. 82, 289.

² DAMMER, 2 B., 771.

³ Chem. Centrbl. 1897—1900; Z. anorg. Chem. 1896 und 1900.

salpetersäure bei der Elektrolyse der Nitate mir wenig zulässig schien, so habe ich dieselbe einer neuen Untersuchung unterworfen, um besonders ihre Konstitution zu erklären. Um das letzte Ziel zu erreichen, habe ich einerseits die bei der Elektrolyse des Fluorsilbers entstehende, dem „Silberperoxynitrat“ sehr ähnliche Verbindung dargestellt und untersucht. Andererseits beschäftigte ich mich mit der experimentellen Untersuchung der Frage, inwieweit es zulässig ist, die Existenz einer Übersalpetersäure anzunehmen, indem ich prüfte, ob überhaupt bei der Elektrolyse oder bei der Oxydation der Nitate mit Wasserstoffsuperoxyd Pernitrate sich bilden, wenn auch in kleinen Mengen.

„Silberperoxynitrat“ bekomme ich durch Elektrolyse einer bis 0° abgekühlten 25%igen Lösung von Silberniträt zwischen Platinelektroden. In einem weiten Becherglase befindet sich ein gewöhnlicher unglasierter Thoncyliner; Becher und Cylinder werden mit Silberlösung gefüllt und ins Eiswasser gestellt. Die Anode taucht in das äußere Gefäß, die Kathode in den Thoncyliner. Die Trennung der Anodenflüssigkeit von der Kathodenflüssigkeit ist notwendig, weil es sonst unmöglich ist, ein reines Produkt zu erhalten, da die an der Kathode sich bildenden Silberkrystalle in der Richtung zur Anode wachsen, endlich mit dem Superoxyde in Berührung kommen und es zersetzen, indem Silber und Superoxyd Silberoxyd bilden. Bei lange dauernder Elektrolyse dringen die Silberkrystalle sogar durch den Thoncyliner durch, kommen dann in Berührung mit Superoxyd und verunreinigen es. Man muß Acht geben, daß es nicht geschieht. Mit einer Batterie von 10 Chromsäureelementen bekomme ich in einer Stunde beinahe 5 g „Silberperoxynitrat“ in kleinen metallglänzenden schwarzgrauen Krystallen. Bei der Dekantation und Waschen mit Wasser von 15—20° entwickeln die Krystalle Sauerstoff, aber diese Zersetzung scheint eine Grenze zu haben, denn bald ist sie kaum merkbar und zugleich enthält das Waschwasser fast kein Silber mehr. Bei mehrmaliger Darstellung habe ich am Ende immer ein Produkt von gleicher Zusammensetzung bekommen.

Die ausgewaschenen Krystalle werden in einem evakuierten Exsikkator mit Schwefelsäure im Dunkeln trocknen gelassen.

Die Analysen dieses Produktes stimmen mit denen MULDERs und SULC sehr gut überein. Die Krystalle enthalten kein Wasser und zersetzen sich bei 110° in Sauerstoff, Silberoxyd und Silberniträt. Da diese Zersetzung stürmisch vor sich geht und das entweichende Gas etwas Silberoxyd mit sich reißt, so habe ich die Bestimmung des

Superoxydsauerstoffs in kleinen Kolben ausgeführt, deren Hals und Öffnung mit Papier umwickelt wurde. Dann setzt sich das mitgerissene Silberoxyd an Papier und bräunt es. Nur solche Versuche wurden als gelungen erachtet, bei denen das Papier sich nicht gebräunt hat. Das wird erreicht, wenn man den Kolben schräg stellt und die Krystalle an einem Punkte erhitzt: die Zersetzung erstreckt sich von selbst auf die ganze Masse. Man muß sich aber überzeugen, daß nichts der Zersetzung entgangen ist. Nach dieser Reaktion ziehe ich das Silbernitrat mit Wasser aus und bestimme das Silber darin. Das hinterbliebene Silberoxyd führe ich in Silber über und wäge, um mich zu überzeugen, daß es keine andere Oxydationsstufe des Silbers enthält als Silberoxyd- Ag_2O .

Ich habe gefunden:

Superoxydsauerstoff	=	8.20	—	8.38	—	7.79	—	7.92	—	8.19%
Silbernitrat . .	=	18.50	—	18.27	—	17.50	—	18.12		
Alles Silber . .	=	79.10	—	79.86	—	79.30	—	79.49		
Wasser	=	0.30	—	0.23	—	0.19%				

Wassergehalt wurde in besonderen Portionen bestimmt. Zu diesem Zwecke führte ich die Zersetzung des „Silberperoxynitrats“ in einer Kugelhöhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohre aus, wobei Maßregeln getroffen waren, um das Hinreißen des Silberoxyds in das Chlorcalciumrohr zu verhindern. Alle diese Bestimmungen sind ausgeführt mit nicht weniger als 0.7 g Substanz, einige mit 2—3 g. Diese Ergebnisse bestätigen die Angaben MULDERs und führen zur Formel $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$, wonach aus der Verbindung theoretisch zu erhalten sind:

Superoxydsauerstoff	=	8.45%
Silbernitrat . .	=	17.97 „
Alles Silber . .	=	79.91 „

„Silberperoxynitrat“ verliert langsam Sauerstoff: nach 9 Tagen fand ich in einer Portion, die frisch 8.19% Superoxydsauerstoff enthielt, nur noch 6.16%.

Zu den bekannten Eigenschaften dieser Verbindung kann ich hinzufügen, daß sie mit Chlornatrium in der Kälte nicht in Wechselwirkung tritt und keine Spur vom Natriumsalze einer Übersalpetersäure giebt. Mit Jodkalium zersetzt sie sich, indem Jodsilber und jodsaures Kalium entstehen. Ich habe Gründe zu vermuten, daß die bekannte braune Lösung des „Silberperoxynitrats“ in kalter Sal-

petersäure ein Silbersalz enthält, worin Silber mehratomig erscheint. Meine diesbezüglichen Versuche sind aber noch wenig vorgeschritten.

Die Elektrolyse anderer Nitate in neutraler und alkalischer Lösung und bei verschiedenen Umständen giebt an der Anode nichts, das berechtigen könnte, die Bildung einer Übersalpetersäure anzunehmen. Die Elektrolyse des Bleinitrats giebt Bleisuperoxyd, das nach Auswaschen keine Salpetersäure enthält. Nur grofse kompakte Massen des Superoxyds enthalten bis 1% Bleinitrat, wohl aus der mechanisch eingeschlossenen Lauge stammend. Keine Pernitrate bilden sich auch bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Nitate der Alkalien und alkalischer Erden. Gelegentlich dieser Versuche habe ich beobachtet, dafs Wasserstoffsuperoxyd oft die Eigenschaft besitzt, in Doppelverbindungen mit Salzen einzutreten oder das Krystallwasser zu vertreten. Über einige solcher Verbindungen berichte ich in folgender Arbeit.

Alle diese Versuche brachten mich zur Überzeugung, dafs man das sogenannte Silberperoxynitrat keineswegs als eine Doppelverbindung des Silberperoxyds (Ag_2O_2) mit Silberpernitrat (AgNO_3) auffassen kann. Den besten Beweis dafür giebt aber die Zusammensetzung des Produktes, das bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung des Fluorsilbers an der Anode entsteht. Dies Produkt läfst sich am besten ebenso bekommen wie „Silberperoxynitrat“. Nur thut man gut, wenn man das Becherglas der Elektrolysezelle mit einem Porzellangefäfs ersetzt. Man bekommt eine Verbindung, die dem „Silberperoxynitrat“ täuschend ähnlich ist und beim Erhitzen sich ebenso stürmisch unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Als feste Produkte dieser Zersetzung hinterbleiben Silberoxyd und Fluorsilber. Diese Verbindung enthält, zum Erstaunen, auch mehr Superoxydsauerstoff als Silberoxyd (Ag_2O_2). Die Analyse der Verbindung wurde ebenso geführt, wie die des „Silberperoxynitrats“. Ich habe gefunden:

$$\begin{aligned}\text{Superoxydsauerstoff} &= 8.28 - (8.94) - 8.34 - 8.31\%, \\ \text{Fluorsilber} &\dots\dots = 19.26 - (17.32) - 19.37 - 19.50 \%,\end{aligned}$$

Sie enthält kein Wasser. Nach diesen Ergebnissen läfst sich die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $\text{Ag}_{15}\text{F}_3\text{O}_{16}$ ausdrücken, wonach sie theoretisch bei der Zersetzung bilden soll:

$$\begin{aligned}\text{Superoxydsauerstoff} &= 8.27\%, \\ \text{Fluorsilber} &\dots\dots = 19.69 \%,\end{aligned}$$

Kaum ist es möglich auch in diesem Falle anzunehmen, daß ein Teil des Sauerstoffs an Fluor gebunden ist, das heißt, die Existenz einer Sauerstoffsäure des Fluors zu postulieren (HFO_2 oder dergleichen), deren Silbersalz mit Silberoxyd (Ag_2O_2) zu einer Doppelverbindung zusammengetreten wäre. Wie bekannt, giebt ja Fluor keine Sauerstoffverbindungen. Außerdem steht hier die an Fluor gebundene Silbermenge zu der an Sauerstoff gebundenen in einem anderen, nicht so einfachen Verhältnisse, wie im „Silberperoxynitrat“, so daß es viel bedenklicher erscheint, diesen Körper als eine Doppelverbindung des Silbersuperoxyds mit dem Silbersalze einer Sauerstoffsäure des Fluors aufzufassen. Gewiß ist es viel einfacher und wahrscheinlicher, anzunehmen, daß alles Sauerstoff an Silber gebunden ein Superoxyd bildet, das mit Fluorsilber zu einer Doppelverbindung zusammengetreten ist. Dann wird für diese Verbindung die Formel $4\text{Ag}_3\text{O}_4$, 3AgFl oder $2\text{Ag}_3\text{O}_4$, $1\frac{1}{2}\text{AgFl}$ gelten. Man muß also die Existenz des Silbersuperoxyds Ag_3O_4 annehmen. Dann ist auch „Siberperoxynitrat“ nichts anderes als $2\text{Ag}_3\text{O}_4$, AgNO_3 .

Es bestätigen sich also die Angaben BERTHELOT's über die Existenz mehrerer Silbersuperoxyde. Es ist wahrscheinlich, daß bei der Elektrolyse des Silbernitrats in der Kälte ein Superoxyd Ag_2O_3 entsteht, das aber rasch in das Superoxyd Ag_3O_4 übergeht. Es deutet darauf die Thatsache, daß frisch bereitetes „Silberperoxynitrat“ fortwährend Sauerstoff abgiebt, bis es die Zusammensetzung $2\text{Ag}_3\text{O}_4$, AgNO_3 erlangt. MULDER hat bei der Elektrolyse des Silbersulfats eine Verbindung bekommen,¹ die er Silberoxysulfat nennt und als deren wahrscheinliche Formel $5\text{Ag}_2\text{O}_2$, $2\text{Ag}_2\text{SO}_7$ angiebt. Vielleicht enthält diese Verbindung eben das Superoxyd Ag_2O_3 und ist nichts anderes als $5\text{Ag}_2\text{O}_3$, $2\text{Ag}_2\text{SO}_4$. Der Unterschied zwischen dieser Formel und der von MULDER aufgestellten ist so gering, daß nach beiden sehr naheliegende Zahlen für die prozentische Zusammensetzung sich berechnen.

Außer der oben beschriebenen Verbindung — $2\text{Ag}_3\text{O}_4$, $1\frac{1}{2}\text{AgFl}$ — habe ich noch eine von der Zusammensetzung — $2\text{Ag}_3\text{O}_4$, AgFl — bekommen. Die erste Verbindung geht in die letzte über bei andauerndem Digeriren (auf dem Wasserbade!) und Waschen mit heißem Wasser. Die Krystalle erleiden augenscheinlich keine Veränderung, die Analyse aber zeigt:

¹ *Chem. Centrbl.* 1899.

Gefunden:	Berechnet:
Superoxydsauerstoff = 8.94%	8.85%
Fluorsilber = 13.84 „	14.06 „

Diese Verbindung ist nach der Zusammensetzung ganz dem „Silberperoxynitrat“ analog. Ich muß bemerken, daß der Übergang der ersten Verbindung in diese zweite allmählich erfolgt und bei der Analyse man nicht immer so gut stimmende Resultate bekommt. Die Existenz zweier Doppelverbindungen des Silbersuperoxyds mit Fluorsilber kann zur Erklärung der in Klammern gestellten Zahlen der Analyse der Verbindung — $2\text{Ag}_3\text{O}_4$, $1\frac{1}{2}\text{AgFl}$ — dienen. Die Existenz dieser zweier Doppelverbindungen bekräftigt die Richtigkeit der hier empfohlenen Konstruktion erwähnter Verbindungen. Vollends überzeugt mich daran die Unmöglichkeit, Pernitrate, Oxyfluorate und Oxysulfate (diese letzte bei gewissen Verhältnissen) weder bei der Elektrolyse noch bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds zu bekommen. Gelegentlich dieser Untersuchungen habe ich nur einige Doppelverbindungen des Wasserstoffsuperoxyds mit Salzen beobachtet, worüber ich in folgender Arbeit berichten will.

Odessa, Chem. Laboratorium d. Neuruss. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1901.