Ueber das Haloid-Sauerstoffsalz des Silbers:

von

Dr. J. Schnauss,

Director des photographisch-chemischen Instituts in Jena.

In meiner Abhandlung: „Ueber die chemischen Vorgänge beim Photographiren“ (*s. dies. Archiv, Aprilheft 1853.*) erwähnte ich als die Grundbedingung der höchst lichtempfindlichen photographischen Schicht auf Papier und Glas (des, wie man sagen kann, nassen photographischen Verfahrens, im Gegensatz zu dem trocknen auf Metallplatten) „dass das Licht erst durch eine Schicht salpetersauren Silberoxyds in Wasser dringen muss, bevor es auf das darunter (in dem Vehikel von Collodium oder Papier) befindliche Jodsilber gelangt.“ Diese Ansicht ist durch die Erfahrung bestätigt und vollkommen übereinstimmend mit den meisten bis jetzt bekannten Verfahrensarten der Photographie auf Glas und Papier zur Erzeugung negativer Bilder in kürzester Zeit (durch Hervorrufen).

Indem ich diese lichtempfindliche Combination von AgO, NO^5 und AgJ auf chemischem Wege zu erklären suchte, bemerkte ich, dass das AgJ sich nicht merklich in AgO, NO^5 löse, und also nicht wohl eine chemische Verbindung anzunehmen sei. Diese Worte muss ich hiermit als unrichtig widerrufen, da mich eine längere Praxis in der Photographie belehrt hat, dass sich das AgJ in einer wässrigen Silbersalpeterlösung auflöst, und zwar je nach der Concentration der letzteren mehr oder weniger. Zur näheren Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse wog ich frisch geschmolzenen, ganz weissen und reinen Höllenstein ab (5,513 Grm.) und löste denselben in destillirtem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Concentration. Hierbei fand ich nebenbei das genaue Löslichkeitsverhältniss des Höllensteins in

Wasser von 11° C. Dasselbe ist nämlich nicht genau = 1, wie es in den chemischen Lehrbüchern heisst, sondern obige 5,513 Grm. Höllenstein lösten sich in 4,319 Grm. destillirten Wassers, oder 100 Theile AgO, NO⁵ in 78,32 Theilen Wasser bei 11° C.

Indem ich nun zuerst in die kalte wässerige concentrirte Lösung des Höllensteins, unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe, in sehr kleinen Portionen Jodsilber hinzufügte, welches getrocknet möglichst stark (ohne es jedoch zu zersetzen) erhitzt und gewogen worden, fand ich, als sich kein AgJ mehr auflöste und der Rest desselben gewogen wurde, dass sich

1) 0,226 Grm. AgJ in 5,513 Grm. AgO, NO⁵ lösen, wenn letzteres in kalter (11° C.) gesättigter wässriger Lösung befindlich.

Auf die gleiche Weise verfuhr ich nach dem Erhitzen obiger Lösung bis zum Kochen und Hinzufügen von Jodsilber bis zur Sättigung. Hieraus ergab sich:

2) dass 1,203 Grm. AgJ in 5,513 Grm. Höllenstein sich lösen, wenn letzterer in einer kalt gesättigten Lösung bis zum Kochen erhitzt wird. Diese Lösung wird durch Zusatz von destillirtem Wasser zersetzt, unter Ausscheidung von Jodsilber. Beim Kochen obiger Lösung sub 2) bemerkt man eine geringe Schwärzung des sich auflösenden Jodsilbers, selbst wenn der Versuch bei abgeschlossenem Tages- und schwachem Lampenlicht vorgenommen wird, wie es im Verlauf dieser ganzen Untersuchung geschah, um jeder Zersetzung durch das Licht vorzubeugen. Auch die Wägungen wurden bei Lampenlicht bewirkt.

Nachdem die Lösung sub 2) erkaltet war, hatte sich ein Salz in glänzenden, nadelförmigen, wasserhellen Krystallen abgeschieden. Die übrige Flüssigkeit liess man vollständig abtropfen. Hierauf wurden die Krystalle auf einem reinen porösen Thonscherben unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht und evaporirt. Dies geschah ebenfalls unter Abschluss des Tageslichtes.

Nach 12stündigem Verweilen im luftleeren Raume wurden die Krystalle gewogen und in einem Porcellantiegel gelinde bis zum anfänglichen Schmelzen erhitzt. Der Schmelzpunkt scheint weit niedriger als der des AgO, NO^5 zu liegen. Nach dem Erkalten und Wägen ergab sich nur eine sehr geringe Gewichts-differenz (0,31 Proc.), die nicht auf Rechnung des Krystallisations- oder Hydratwassers zu bringen ist. Die Krystalle hatten nach dem Trocknen im luftleeren Raume ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit behalten.

Um mich zu überzeugen, ob ein Doppelsalz von AgJ und AgO, NO^5 schon früher untersucht worden, schlug ich mehrere der vollständigsten Handbücher und Annalen der Chemie nach bis auf die neueste Zeit, und fand als einzige Notiz in den „Annalen der Pharmacie“ (Bd. 29. S. 329) die Bemerkung von Preuss:

„Silbersalpeter giebt mit Jodsilber eine krystallisirbare Verbindung.“

Da nichts Näheres über Eigenschaften und Zusammensetzung dieser für die Photographie höchst wichtigen Verbindung erwähnt wird, so zögerte ich nicht, diese Bestimmungen zu machen und hiermit zu veröffentlichen.

1,107 Grm. des obigen wasserfreien geschmolzenen Salzes wurden mit der gehörigen Menge destillirten Wassers zusammengerieben, zersetzt und das Gelöste abfiltrirt. Nach vollständigem Auswaschen des rückständigen Jodsilbers wurde das Filtrat erwärmt und das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber gefällt. Letzteres, abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen (wobei das kleine Filter verascht wurde), gab 0,537 Grm. Dies ist $\equiv 0,4341 \text{ AgO}$ oder $\equiv 0,5589 \text{ AgO}, \text{NO}^5$. Es enthalten folglich 100 Theile des Doppelsalzes 50,48 Proc. AgO, NO^5 und 49,52 Proc. AgJ . Nach der Berechnung mussten es 50,74 Proc. AgO, NO^5 sein, der Versuch war also von hinlänglicher Genauigkeit. Das Atomgewicht des Doppelsalzes ist demnach $\equiv 5960,372$ und seine Formel $\equiv \text{AgO}, \text{NO}^5 + \text{AgJ}$. Die analoge Cyansilberverbindung enthält bekanntlich 2 At. Cyansilber auf 1 At. AgO, NO^5 .

Das Doppelsalz zeigt noch einige interessante Eigenschaften. Es schwärzt sich sehr schnell und intensiv am Tageslicht, weit mehr als seine beiden näheren Bestandtheile für sich allein. Von absolutem Alkohol wird es nicht zersetzt, aber auch nicht gelöst, selbst im Kochen nicht, und jeder Tropfen hinzugefügten Wassers zersetzt sogleich einen Theil der Krystalle, welche sich mit einer gelben Kruste von Jodsilber überziehen. Wirft man einige reine, frische Krystalle in ein Becherglas mit destillirtem Wasser, so werden sie noch während des zu Boden Fallens in Jodsilber verwandelt, unter Beibehaltung ihrer Form; also eine Art natürlicher Metamorphosen (Afterkrystalle). Das einzige Lösungsmittel für diese Verbindung scheint eine concentrirte Lösung von Silbersalpeter zu sein.

Aehnliche Doppelsalze durch Behandlung von Bromsilber und Chlorsilber mit kochender Höllesteinlösung zu erhalten, gelang nicht. Bromsilber löst sich zwar in sehr geringer Menge und wird auch durch Wasserzusatz gefällt; allein eine krystallisirbare Verbindung entsteht nicht. Dies ist vielleicht die Ursache, warum negative Photographien auf blossen Bromsilber nur sehr schwach und von ungenügender Schwärze ausfallen.

Die von dem zuerst in Nadeln anschliessenden Doppelsalz abgegossene Flüssigkeit setzt nach längerem Stehen noch sehr regelmässige, deutlich ausgebildete Krystalle derselben Verbindung ab, wie es scheint, eine Combination des Octaëders mit dem Hexaëder.

In den mehrmals gebrauchten Silberbädern der Photographen für negative Bilder ist stets die obige Verbindung enthalten. Daher trüben sich alle Bäder auf Zusatz von Wasser, indem sich Jodsilber ausscheidet. Die Jodsilber enthaltende Silbersalpeterlösung, d. h. ein älteres Bad, wird aber allgemein von den Photographen einem frisch bereiteten vorgezogen oder letzteres künstlich mit etwas Jodsilber versehen.