Über das Silberfluorid und Silbersubfluorid.

Von

LOTHAR WÖHLER.

Nach einer kürzlich erschienen Abhandlung gleicher Überschrift konnten VANINO und PAULA SACHS¹ weder durch Elektrolyse noch auf rein chemischem Wege aus Silberfluorid und Silber nach GUNTZ Silbersubfluorid erhalten. Sie fanden vielmehr, daß in der hierbei erhaltenen charakteristischen lichtgrünen bronzemetallischen Substanz — nicht messinggelb, wie man irrtümlich angegeben findet — das atomistische Verhältnis von unlöslichem Silber, welches beim Lösen in Wasser zurückbleibt, zu dem in Lösung befindlichen Silber des Silberfluorids nicht einer Verbindung der Formel Ag_2F entsprechend 1:1 ist, sondern wechselnd ist wie auch das Gesamtsilber, und beispielsweise 1:1.41 oder 1:1.5 beträgt. Die weitere Tatsache, daß das Produkt nur von viel Wasser gelöst, von wenig Wasser aber unverändert gelassen wird — darauf schwimmt —, daß Silberfluorid aber, AgF , in Lösung hydrolytisch gespalten ist, und Silberoxyd nur in viel Wasser sich etwas löst und mit CO_2 aus der Lösung als Karbonat ausfällt, wie das auch eine Lösung des sogen. Subfluorids tut, läßt die genannten Forscher annehmen, daß dieses Subfluorid nur ein Gemisch von bronzegrünfärbendem Silberoxyd mit Silber und Silberfluorid ist; sie meinen damit wohl, weil die Substanz doch zweifellos homogen ist, eine Adsorptionsverbindung dieser drei Bestandteile. Sie sehen eine Bestätigung dieser Annahme in der Beobachtung, daß auch durch Eindampfen von AgF in einem Platintiegel sich die fragliche Substanz bildet, wobei das notwendige metallische Silber nach einer freilich schwer verständlichen Annahme infolge Bildung eines Primärelements entstehen soll. Es ist übrigens nicht richtig, daß beim Eindampfen

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* **50** (1911), 623; die Veröffentlichung der im folgenden beschriebenen Versuche hat sich verzögert, ein Ref. nach einem Vortrage s. *Zeitschr. angew. Chem.* **21** (1912), 1073. Soeben hat auch M. GUNTZ, *Bull. soc. chim.* [4] **11**, 645 die Angaben von VANINO und SACHS kurz und ohne neue Versuche zurückgewiesen.

von reinem AgF in Platin hierbei die grüne metallische Substanz entsteht, wenn man im Dunkeln arbeitet. Im Tageslicht bilden sich allerdings infolge Zersetzung von AgF durch Licht, wenn auch kaum zu beobachtende Spuren der schillernden Flitter, und auch ein MERCKsches Präparat, das offenbar noch frisch war, verhielt sich nicht anders, während ein silberhaltiges Fluorid natürlich im Platintiegel die grüne Substanz erzeugt. Das Schwimmen der grünen Substanz auf Wasser ist auch nicht seiner Unangreifbarkeit zuzuschreiben, sondern nur die bekannte Erscheinung einer Oberflächenspannung, wie sie stark z. B. bekanntlich Arsenikpulver zeigt; denn beim Umrühren tritt sofort Zersetzung der Substanz ein.

Die weitergehende Annahme von VANINO und SACHS, daß auch die Existenz der übrigen Subhalogenide nicht mit Sicherheit festgestellt wäre, ist unrichtig. Zwar habe ich selbst¹ die Ansicht vertreten und durch Versuche an Aziden gestützt, daß die sog. Photohaloide nicht chemische Subverbindungen, sondern Adsorptionsverbindungen von Metall und Haloid sind, aber zweifellos auch dargetan,² daß Calciumsubchlorid, -subfluorid, -subjodid chemische Verbindungen stöchiometrischer Zusammensetzung sind. Was das Silbersubfluorid betrifft, so erhält man es nach der im folgenden beschriebenen Darstellung als prachtvoll große, schon mit der Lupe als Oktaeder erkennbare Kristalle. Danach ist es zwar nicht gerade wahrscheinlich, daß es eine Adsorptionsverbindung darstellt, doch aber auch nicht ausgeschlossen, wie ich früher in einer ausführlichen Experimentalarbeit gemeinsam mit RODEWALD auseinandersetzte², die gerade aus dieser letzten Erwägung heraus ausgeführt wurde, und VANINO und SACHS offenbar entgangen ist. Sie zeigte, daß das von GUNTZ gefundene atomistische Verhältnis von unlöslichem Silber zu löslichem bei der Zersetzung des Subfluorids durch Wasser, 1:1.06, nicht zufällig dem berechneten nahe kommt, sondern daß unsere Werte mit 1:1.03 bzw. 1.04 seinen Befund bestätigten zugunsten der Annahme einer chemischen Verbindung.

Die Versuche hatten aber die große Schwierigkeit der Reindarstellung des durch Wasserdampf ungemein leicht zersetzlichen schönen Körpers dargetan, der gänzlichen Befreiung desselben von der Mutterlauge, wenschon das von VANINO und SACHS gefundene Verhältnis von 1:1.5 und 1:1.4 nie von uns erhalten wurde, ganz

¹ Naturforscherversammlung Karlsruhe; Ref. *Chem.-Ztg.* **35** (1911), 1096.

² *Z. anorg. Chem.* **61** (1909), 54.

ungewöhnlich und seltsam erscheint, um so mehr, als in der Folge K. Eisenreich¹ nach unserer Arbeitsweise ohne Schwierigkeit unser Resultat bestätigen konnte. Dazu kommt noch, daß von keiner Seite bisher das Fluor im Subfluorid bestimmt war, dessen dem Sauerstoff ähnliches Atomgewicht bei Bestimmungen des Gesamtsilbers einen Gehalt von Ag_2O im Ag_2F kaum erkennen läßt.

Es wurde daher nunmehr nicht nur das Gesamtsilber von neuem in vier verschiedenen Substanzen von mir bestimmt und durchaus übereinstimmend gefunden mit dem berechneten, es wurde auch gezeigt, daß in dem wasserunlöslichen Teil des Silbers keine Spur Sauerstoff ist, und so direkt bewiesen, daß das Subfluorid entgegen der Annahme von VANINO und SACHS gar kein Oxyd enthält. Schließlich wurde das Fluor der vier Substanzen direkt bestimmt und innerhalb der zulässigen Fehler übereinstimmend mit dem berechneten gefunden, so daß nun ein Zweifel nicht nur an der Homogenität der bronzegrünen schönen Kristalle, sondern auch an ihren Eigenschaften einer chemischen Verbindung Ag_2F nicht mehr zulässig ist. Dabei ist es belanglos, daß auch bei diesen neuen Bestimmungen das Verhältnis des unlöslichen Silberanteils zum wasserlöslichen nicht streng $= 1$ gefunden wurde, sondern $= 1.015\text{—}1.03$, so daß die Menge des unlöslichen Silbers stets um $0.3\text{—}0.8\%$ zu groß ist. Dieser Überschuß besteht aber nicht etwa ursprünglich aus Silbermetall, das nicht umgewandelt wäre; vielmehr ist dessen Umwandlung quantitativ bei genügend feiner Verteilung, z. B. durch Reduktion von Silbernitrat mit Formaldehyd, wie die genauen Bestimmungen des Gesamtsilbers einwandfrei beweisen, die nie zu hoch gefunden wurden. Da ferner Silberoxyd im wasserunlöslichen Rückstande, wie erwähnt, nicht vorhanden ist, so kann die kleine Abweichung von der Theorie nur durch eine geringe Menge von unzersetztem, weil vom entstehenden metallischen Silber bei der plötzlichen Umsetzung mit Wasser eingeschlossenen Ag_2F bedingt sein. Damit stimmt überein, daß die Fluormenge in der Lösung jeweils um $0.3\text{—}0.4\%$ zu gering gefunden wurde, was dem Überschuß an Silber auch entspricht, wenn man dazu noch berücksichtigt, daß die angewandte sonst sehr gute und bequeme Methode der Fluorbestimmung als CaF_2 an sich schon stets um $0.1\text{—}0.2\%$, je nach der angewandten Menge, zu niedrige Werte gibt.² Diese Differenz kann

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **76** (1911), 700.

² TREADWELL und KOCH, *Zeitschr. analyt. Chem.* **43** (1904), 477.

bei der guten Übereinstimmung aller analytischen Werte natürlich keinen Einfluß auf den oben gezogenen Schluß haben, daß Ag_2F eine chemische Verbindung ist, die man ihrer Bildung entsprechend, wie KJ_3 zweckmäßig als Komplex auffaßt von AgF und dem Neutralteil Ag , wobei das Silber des Fluorids eine Koordinations- oder Kontravalenz betätigt Ag-AgF . Dementsprechend sind dann auch das Calciumsubfluorid und die analogen Subhaloide als Komplexsalze aufzufassen und als Ca-CaF_2 , Ca-CaJ_2 , Ca-CaCl_2 zu schreiben.

Sehr vereinfachen ließ sich die Reinigung des Ag_2F , die bisher durch Abpressen mit Fließpapier geschah und, wie die Versuche von VANINO und SACHS zeigen, grobe Fehler durch Zersetzung an feuchter Luft mit sich bringen, durch die neue Beobachtung, daß sich Fluorsilber in Alkohol reichlich löst, so daß das Auswaschen der Mutterlauge damit sehr einfach sich gestaltet. In 1.9 g klarer gesättigter Lösung wurde 0.4 g, das sind 21%, AgF als gelber Rückstand gefunden. Ag_2F wird von absolutem Alkohol kaum angegriffen, da auch trotz Anwendung größerer Mengen zum Waschen der Gesamtsilbergehalt nie zu hoch gefunden wurde. Auch in absolutem Äther ist's unlöslich, so daß es damit von Alkohol zu befreien ist. Trocken ist es unempfindlich gegen Licht, während AgF lichtempfindlich ist.

Nebenbei sei noch die Angabe von VANINO und SACHS ergänzt, wonach es ihnen nie gelungen ist, Silberfluorid-Kristalle der Formel $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten. Diese Substanz ist nämlich leicht in wundervoll großen farblosen und glasglänzenden Kristallen zu erhalten, wenn man unter Vermeidung von Säureüberschuß, die Lösung im Dunkeln ohne Vakuum eindampft bis gelbes AgF sich abzuscheiden beginnt, und auch im Dunkeln kristallisieren läßt nach dem Einimpfen eines Kriställchens, das man durch schroffes Abkühlen leicht gewinnt.

Experimenteller Teil.¹

5 g AgNO_3 mit NH_3 in geringem Überschuß in 250 ccm Lösung wurden mit 2—3 ccm Formalin unter Umrühren durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur reduziert, das Metall mehrfach dekantiert, kalt gewaschen und zwischen Fließpapier abgepreßt.

17 g AgNO_3 (= 10.7 g Ag) in 100 ccm Lösung wurden mit

¹ Die etwas größere Ausführlichkeit ist gewählt mit Rücksicht auf die entgegenstehenden Angaben von VANINO und SACHS.

Sodalösung kalt gefällt, um Bildung schwerer löslichen Oxyds zu vermeiden, ausgewaschen, und der Rückstand mit reiner Flußsäure in Platin gelöst, auf dem Wasserbade die Lösung konzentriert und filtriert. Trichter, Schalen, Rührstäbe und Aufbewahrungsflaschen waren von Platin.

Das abgepreßte Silber — ca. 3 g — wurde mit der 4 g Ag entsprechenden Menge AgF -Lösung auf schwach siedendem Wasserbade unter Rühren eingedampft, bis sich den bronzegrünen Ag_2F -Kriställchen gelbbraune Krusten von AgF zuzugesellen gerade eben begannen. Im engen Filtrierröhrchen, oben 7 mm, Ansatz 3 mm dm, mit engmaschigem Platindrahtnetz als Filtermaterial, wird abfiltriert, dabei das Röhrchen oben mit einem CaCl_2 -Rohrabschluß geschützt, und 4—5 mal mit je 1—2 ccm absolutem Alkohol (frisch über Ca destilliert und über CuSO_4 aufbewahrt) gedeckt, dann abgesaugt, mit absolutem trockenem Äther mehrfach nachgedeckt und auch dieser abgesaugt. Unter Verwerfung der dünnen Oberflächenschicht wird dann der Rest auf Filterpapier im Vakuum über H_2SO_4 zwei Stunden getrocknet und im zugeschmolzenen Glasrohr verwahrt. Selbst am Licht ist das reine trockene Subfluorid monatelang unverändert haltbar.

Zur Analyse wird die Substanz mit 5—10 ccm Wasser kalt unter Umrühren übergossen, das abgeschiedene Ag filtriert, heiß gewaschen und verglüht. Das in Lösung befindliche Ag wird nach Zusatz von 10 ccm Sodalösung 1:10 durch 10—12 Tropfen Hydrazinhydrat unter Rühren kalt abgeschieden, filtriert, heiß gewaschen, in HNO_3 wieder gelöst und mit HCl gefällt. Das Gesamtsilber wird nach dem Eindampfen mit HNO_3 und Fällung mit HCl im Gooch-tiegel gewogen. Zur Fluorbestimmung wird im sodahaltigen Filtrat in der Platinschale durch 20 ccm CaCl_2 -Lösung 1:4 das CaF_2 zugleich mit CaCO_3 in der Siedehitze gefällt, nach 1—2 Stunden filtriert, gewaschen, in der Platinschale 15—25 Minuten geglüht, in 50 ccm $\frac{1}{1}$ -norm. Essigsäure kalt gelöst, auf dem Wasserbad die Lösung zur Trockne gedampft, der Rückstand mit heißem Wasser wieder gelöst, dann filtriert, und CaF_2 im Platintiegel schwach geglüht.

Das Analysenresultat entstammt vier verschiedenen Präparaten:

Ber. für Ag_2F :	Gesamt-Ag	91.89;	F	8.11%
Gefunden	I:	91.76;	7.7;	8.0;
	II:	91.74;	7.6;	7.7;
	III:	91.67;	7.8;	7.7;
	IV:	91.88;	7.8;	

Ber. in H_2O unl. Ag	45.95;	in H_2O lösl. Ag	45.95%
Gefunden I:	46.5; 46.7;		45.1;
II:	46.7; 46.8;		45.00; 44.88;
III:	46.59;		
IV:	46.33;		45.72.

Zur Bestimmung eines event. Oxydgehaltes im wasserunlöslichen Ag wurde nach der Zersetzung von Ag_2F durch kaltes Wasser der gewaschene unlösliche Teil feucht im Porzellanschiff im luftfreien CO_2 -Strom allmählich erhitzt bis zur Rotglut. Angewandt 0.4898 g Ag. Im vorgelegten SCHIFFSchen Apparat sammelte sich über der Kalilauge weniger als $\frac{1}{10}$ ccm Gas.

Kristallwasserhaltiges $\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde aus Silberkarbonat und etwas weniger als der berechneten Menge HF auf dem Wasserbade im Dunkeln eingedampft, mit einem Kristall geimpft und zur Kristallisation im Dunkeln belassen. Die großen zwischen Fließpapier abgepreßten Kristalle wurden zur H_2O -Bestimmung mit kleiner Flamme bis eben zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Zur Ag-Bestimmung wurde eine andere Menge mit H_2SO_4 zuerst im Luftbad, dann auf freier Flamme bis zur Rotglut erhitzt, Ag_2SO_4 gewogen.

Ber. für $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 22.1% H_2O ; 66.2% Ag.

Angew. etwa je 0.3 g. Gefunden: 22.5% H_2O ; 65,8% Ag.

Das wasserhaltige AgF und, wie dann auch zu erwarten, das reine Ag_2F reagieren neutral gegen Lackmus, lassen aber infolge geringer Hydrolyse beim Einleiten von CO_2 etwas lichtgelbes Karbonat fallen, offenbar nur bis zum faßbaren Gleichgewicht mit der entstehenden Flußsäure, auch ohne daß dies also durch Anwesenheit von Silberoxyd in den Ausgangssubstanzen bedingt wäre.

Herr Dr. TRAUMANN hat mit Sorgfalt und Zuverlässigkeit die Versuche mit mir ausgeführt, wofür ihm bestens gedankt sei.

Darmstadt, chem. Inst. der Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1912.