

warum das Silber sich nur an den beleuchteten und nicht an den unbeleuchteten Stellen abscheidet, selbst wenn man annehmen wollte, dass das oben erwähnte jodsaure Silberoxyd durch sein crystallinisches Gefüge auf das reducirte Silber anziehend einwirke, wie wir es bei dem Niederschlag von phosphors. Magnesia an geriebenen Glasstellen finden. —

Die Behandlung des negativen Bildes und die Wirkung der weiteren chemischen Reagentien lassen sich besser erklären. Das durch das Licht unverändert gebliebene Silberjodid wird durch Lösungen von Cyankalium, Gallussäure oder schwefelsaurem Eisenoxydul (sämtlich Reductionsmittel) entfernt, so dass das vom Licht reducirte und festgehaltene Silber auf der Collodiumschicht hervortreten kann und das Bild in scharfen Grenzen sichtbar wird.

Zur Uebertragung des negativen Bildes wird Papier, welches mit einer Eiweisschicht überzogen wird und Albuminpapier genannt wird; genommen. Dasselbe ist dadurch lichtempfindlich gemacht, dass es in eine Salmiaklösung getaucht und nach dem Trocknen im Dunkeln in ein Silberbad gelegt wird. Das entstandene Chlorsilber und Silberalbuminat macht das Papier so empfindlich, dass ein Negativ darauf gepresst und dem Licht ausgesetzt, je nachdem es kürzere oder längere Zeit beleuchtet wird, ein scharfes positives Bild giebt. Das vom Licht nicht getroffene Chlorsilber wird unverändert durch unterschwefligsaures Natron ausgewaschen und entfernt, damit ein Nachdunkeln nicht stattfinden kann.

Zur Erhöhung der Farben des positiven Bildes wendet man das Goldbad an, wo sich metallisches Gold fein zertheilt auf die beleuchteten Stellen ablagert und dadurch den Ton kräftiger hervortreten lässt.

Beiträge zur Kenntniss der Silbersalze.

Von Dr. C. Stürenburg, aus Esens;

Photograph und Mitglied des chemisch-pharmaceutischen Instituts zu Jena.

Wenn man in einer ziemlich concentrirten Lösung von Silbernitrat Jodsilber auflöst, so bilden sich in der Flüssigkeit

zwei Salze, welche durch einen verschieden grossen Gehalt an Jodsilber von einander unterschieden sind. Das eine, schon seit längerer Zeit gekannte und zuerst von Schnauss untersuchte Salz ist nach der Formel $2\text{AgNO}^6 + \text{AgJ}$ zusammengesetzt und krystallisirt aus der kochend bereiteten Lösung von Jodsilber in Silbernitrat beim Erkalten in Nadeln, welche sich am Lichte sehr rasch schwärzen und zersetzen. Das zweite Salz bildet sich, wenn die Lösung von Silbernitrat vollständig mit Jodsilber gesättigt wird. Es krystallisirt dann beim Erkalten der Lösung ein Salz aus, welches nach der Formel: $\text{AgNO}^6 + \text{AgJ}$ zusammengesetzt ist. —

Wasser enthalten diese Salze nicht. Sie werden durch Wasser sehr leicht und vollständig in Jodsilber und Silbernitrat zersetzt. Gegen Reagentien zeigen sie unter Ausscheidung von Jodsilber dasselbe Verhalten, wie Silbernitrat und andere lösliche Silbersalze. Es wurde dieses letztere Salz einer Analyse unterzogen.

Das Jodsilber wurde durch Behandlung des Salzes mit viel Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt war, ausgefällt, auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet bis zum constanten Gewicht.

0,4768 Grm. des Salzes gaben	0,2766 Grm. AgJ = 58,01 %.
und 0,6602 „ „ „ „	0,3837 „ AgJ = 58,12 „
	Mittel = 58,11 %.
	berechnet 58,02 „

Im Filtrate wurde das Silber auf bekannte Weise als Chlorsilber bestimmt.

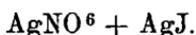
0,4768 Grm. d. Salz. gab.	0,1673 Grm. AgCl = 0,1350 Grm. AgO
	= 28,35 %.
u. 0,6602 Grm. d. Salz. gab.	0,2315 Grm. AgCl = 0,1871 Grm. AgO
	= 28,34 %.
	Mittel = 28,34 %.
	berechnet 28,64 „

Die Salpetersäure wurde aus dem Salze durch Zersetzung mit Schwefelsäure freigemacht, abdestillirt, und in Barytwasser aufgefangen. Nach Entfernung des überschüssigen

Baryt's durch Kohlensäure wurde das Gewicht des salpetersauren Baryt's bestimmt und daraus die Salpetersäure durch Rechnung gefunden.

0,4415 Grm. d. Salz. gab. 0,1420 Grm. $\text{BaNO}^6 = 0,0587$ Gr. NO^5	= 13,31 %.
u. 0,5275 Grm. d. Salz. gab. 0,1680 Grm. $\text{BaNO}^6 = 0,0695$ Gr. NO^5	= 13,19 %.
	Mittel = 13,25 %.
	berechnet 13,34 „

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel



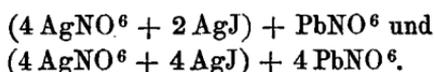
Die Formel für dieses Salz muss aber verdoppelt werden, weil, wie wir später sehen werden, Tripelsalze existiren, welche nach dem Vielfachen dieses Doppelsalzes zusammengesetzt sind. Sie ist daher: $2 \text{AgNO}^6 + 2 \text{AgJ}$.

Wird dieses Salz mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat behandelt, so löst es sich auf, wird aber zugleich zersetzt, indem es in das Salz von der Formel $2 \text{AgNO}^6 + \text{AgJ}$ übergeht. Dieses Salz kann aus der Lösung durch Fällung mit Alkohol als feinkrystallinischer Niederschlag erhalten werden.

Wird das Salz $2 \text{AgNO}^6 + 2 \text{AgJ}$ mit Wasser behandelt, so scheidet sich das Jodsilber aus; kocht man dann die Lösung, so wird ein Theil des Jodsilbers wieder aufgelöst, während der Rest ungelöst bleibt. In der Flüssigkeit ist dann nur die Verbindung $2 \text{AgNO}^6 + \text{AgJ}$ enthalten. Diese beiden Doppelsalze können sich nun mit anderen salpetersauren Salzen zu Tripelsalzen chemisch verbinden.

Löst man nemlich in einer concentrirten Lösung von Silbernitrat Jodblei auf, so bildet sich in Folge der grösseren Affinität des Jodes zum Silber, als des Bleies zum Jod, Jodsilber und salpetersaures Bleioxyd. Das Jodsilber löst sich in der Silberlösung auf, gleichzeitig aber verbindet sich ein Theil des salpetersauren Bleioxydes mit dem entstandenen Doppelsalze zu einer krystallisirbaren Verbindung.

Vom Blei sind mir bis jetzt zwei solcher Verbindungen bekannt geworden, welche sich beide neben einander bilden, wenn Jodblei in einer Lösung von Silbernitrat aufgelöst wird. Das Vorherrschen des einen oder des anderen Salzes ist abhängig von der Concentration der Flüssigkeit und von dem Sättigungsgrade mit Jodblei. Die beiden Salze haben die Formel:



Das erstere Salz stellt man am einfachsten dar durch unvollständige Sättigung einer kochenden Lösung von Silbernitrat mit Jodblei. Aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten wohlausgebildete, farblose Säulen des tetragonalen Systems von der Formel $\infty P, P$ aus. Diese werden durch Wasser in derselben Weise zersetzt, wie das Salz $2 \text{AgNO}^6 + \text{AgJ}$. Es scheidet sich Jodsilber aus, und in die Lösung geht Silbernitrat und Bleinitrat.

Mit Beibehaltung der früher angewendeten Methoden wurde die Analyse ausgeführt. Das Bleioxyd wurde als schwefelsaures Bleioxyd auf bekannte Weise bestimmt.

0,5910 Grm. d. Salzes gaben 0,2133 Grm. AgJ = 36,091%
 u. 0,4815 „ „ „ „ 0,1737 Grm. AgJ = 35,850 „

Mittel = 35,970%
 berechnet 35,741 „

0,5910 Grm. d. Salz. gab. = 0,2570 Grm. AgCl = 0,2076 Gr. AgO
 = 35,143%
 u. 0,4815 Grm. d. Salz. gab. = 0,2090 Grm. AgCl = 0,1690 Gr. AgO
 = 35,151%.

Mittel = 35,147%
 berechnet 35,285 „

0,5910 Grm. d. Salz. gab. = 0,0660 Grm. PbSO⁴ = 0,0485 Gr. PbO
 = 8,637%
 u. 0,4815 Grm. d. Salz. gab. = 0,0537 Grm. PbSO⁴ = 0,0395 Gr. PbO
 = 8,209%.

Mittel = 8,423%
 berechnet 8,441 „

0,4664 Grm. d. Salz. gab.	0,2316 Grm. BaNO ⁶ = 0,0958 Gr. NO ⁵
	= 20,551 %.
u. 0,4225 Grm. d. Salz. gab.	0,2070 Grm. BaNO ⁶ = 0,0859 Gr. NO ⁵
	= 20,270 %.
	Mittel = 20,410 %.
	berechnet 20,533 „

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel



Dieses Salz kann durch fortgesetztes Kochen mit Jodblei zwar vollständig in das zweite, nach der Formel $(4 \text{AgNO}^6 + \text{AgJ}) + 4 \text{PbNO}^6$ übergeführt werden; allein krystallisirt kann das Salz auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Versucht man nemlich, die Lösung von Silbernitrat in so hohem Grade mit Jodblei zu sättigen, dass das zweite Salz von der Formel $(4 \text{AgNO}^6 + 4 \text{AgJ}) + 4 \text{PbNO}^6$ entsteht, so wird die Flüssigkeit so reich an Bleinitrat, und so concentrirt, dass sich sofort beim Erkalten neben dem Tripelsalze auch Bleinitrat und Silbernitrat ausscheidet, welche beiden Salze durch Waschen mit Alkohol nicht vollständig ohne Zersetzung des Tripelsalzes zu entfernen sind.

Zur Reindarstellung dieses zweiten Salzes muss deshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden. Während die oben beschriebenen Doppelsalze aus Jodsilber und Silbernitrat in Alkohol unlöslich sind, so besitzen diese Tripelsalze ein verschiedenes Löslichkeitsverhältniss zu absolutem Alkohol. Das Salz $(4 \text{AgNO}^6 + 2 \text{AgJ}) + \text{PbNO}^6$ ist sehr schwer löslich, während das Salz $(4 \text{AgNO}^6 + 4 \text{AgJ}) + 4 \text{PbNO}^6$ in absolutem Alkohol leichter löslich ist. Dieses Verhalten gegen absoluten Alkohol kann man zur Trennung und Reindarstellung beider Salze benutzen. Versetzt man nemlich die Lösung, welche beide Salze enthält, mit Alkohol, so fällt ein farbloser, krystallinischer Niederschlag, welcher vorwiegend aus dem ersten, bleiärmeren Salze besteht. In der Flüssigkeit befindet sich nur noch das bleireichere Salz. Lässt man nun die Flüssigkeit ruhig stehen, so krystallisirt allmähig dieses Salz in sehr schönen, wohlausgebildeten Prismen des hexagonalen Systemes von der Formel $\infty P, P$ aus.

Mit Beibehaltung der früher angewendeten analytischen Methoden wurde das Salz, nachdem eine Vorprüfung die Abwesenheit von chemisch gebundenem Wasser ergeben hatte, einer Analyse unterzogen.

0,7293 Grm. des Salzes gaben 0,3019 Grm. AgJ = 41,40%
 u. 0,4630 „ „ „ „ 0,1912 „ „ = 41,31 „

Mittel = 41,35%
 berechnet 41,22 „

0,7293 Grm. d. Salz. gab. 0,1824 Grm. AgCl = 0,1475 Grm. AgO
 = 20,23%
 u. 0,4630 Grm. d. Salz. gab. 0,1162 Grm. AgCl = 0,0939 Grm. AgO
 = 20,29%

Mittel = 20,26%
 berechnet 20,35 „

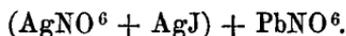
0,7293 Grm. d. Salz. gab. 0,1923 Grm. PbSO⁴ = 0,1417 Grm. PbO
 = 19,39%
 u. 0,4630 Grm. d. Salz. gab. 0,1225 Grm. PbSO⁴ = 0,0900 Grm. PbO
 = 19,46%

Mittel = 19,42%
 berechnet 19,48 „

0,6313 Grm. d. Salz. gab. 0,3090 Grm. BaNO⁶ = 0,1279 Grm. NO⁵
 = 18,79%
 u. 0,5218 Grm. d. Salz. gab. 0,2372 Grm. BaNO⁶ = 0,0983 Grm. NO⁵
 = 18,84%

Mittel = 18,81%
 berechnet 18,95 „

Berechnet man aus diesen Zahlen die Formel, so findet man für dieses Salz:

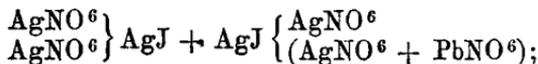


Um aber die Abstammung und die Beziehungen dieses Salzes zu dem bleiärmeren klar durch die Formel auszudrücken, muss man dieselbe vervierfachen. Daher lautet die rationelle Formel:

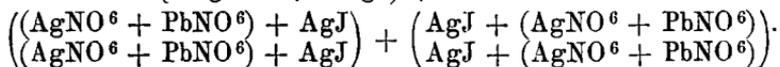


Gegen Silbernitrat zeigt dieses Salz ganz dasselbe Verhalten, wie das Salz $\text{AgNO}^6 + \text{AgJ}$; d. h. es wird zersetzt, und es bildet sich die Verbindung $2\text{AgNO}^6 + \text{AgJ}$. Aus diesem Verhalten gegen Silbernitrat kann man Aufschluss erhalten über die Constitution dieser Tripelsalze. Man kann sie nemlich auffassen als Doppelsalze von zwei Salzen, deren eines nach der Formel $2\text{AgNO}^6 + \text{AgJ}$, das andere nach der Formel $(\text{AgNO}^6 + \text{PbNO}^6)$ zusammengesetzt ist.

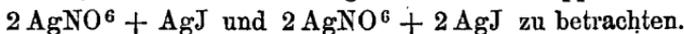
Die Formel für das Salz $(4\text{AgNO}^6 + 2\text{AgJ}) + \text{PbNO}^6$ würde sonach folgendermassen sich darstellen:



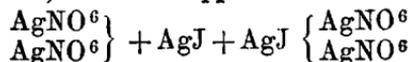
für das Salz $(4\text{AgNO}^6 + 4\text{AgJ}) + 4\text{PbNO}^6$ würde sie lauten:



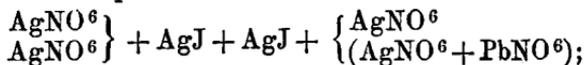
Diese Tripelsalze wären somit als Substitutionsproducte anzusehen, und als Abkömmlinge der beiden Doppelsalze



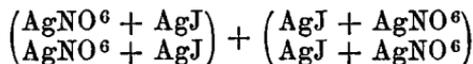
Durch Substitution eines Aequivalentes AgNO^6 durch $(\text{AgNO}^6 + \text{PbNO}^6)$ in dem Doppelsalze



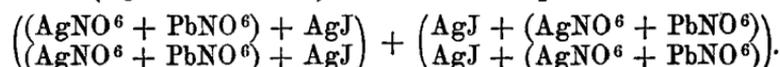
entsteht das Tripelsalz



durch Substitution aller Aequivalente AgNO^6 in dem Doppelsalze



durch $(\text{AgNO}^6 + \text{PbNO}^6)$ entsteht das Tripelsalz



Dieses Doppelsalz $(\text{AgNO}^6 + \text{PbNO}^6)$ existirt wirklich. Es bildet sich, wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit einer Lösung von Bleinitrat mischt, zum Sieden erhitzt, und die concentrirte Lösung im Vacuum erkalten lässt. Es krystallisirt dann ein im hexagonalen Systeme krystallisiren-

des Doppelsalz von ($\text{AgNO}^6 + \text{PbNO}^6$) aus der Flüssigkeit heraus.

Die Analyse ergab:

0,5661 Grm. d. Salz. gab. 0,2429 Grm. AgCl	$= 0,1964$ Grm. AgO	$= 34,69\%$.
u. 0,5820 Grm. d. Salz. gab. 0,2492 Grm. AgCl	$= 0,2015$ Grm. AgO	$= 34,63\%$.
		<hr/>
	Mittel	$= 34,66\%$.
	berechnet	34,59 „
0,5661 Grm. d. Salz. gab. 0,2552 Grm. PbSO^4	$= 0,1876$ Grm. PbO	$= 33,16\%$.
u. 0,5820 Grm. d. Salz. gab. 0,2596 Grm. PbSO^4	$= 0,1908$ Grm. PbO	$= 32,80\%$.
		<hr/>
	Mittel	$= 32,98\%$.
	berechnet	33,10 „
0,7312 Grm. d. Salz. gab. 0,5683 Grm. BaNO^6	$= 0,2350$ Grm. NO^5	$= 32,14\%$.
u. 0,6921 Grm. d. Salz. gab. 0,5415 Grm. BaNO^6	$= 0,2239$ Grm. NO^5	$= 32,36\%$.
		<hr/>
	Mittel	$= 32,25\%$.
	berechnet	32,31 „

Die Berechnung nach diesen Zahlen ergibt die Formel:



Vom Quecksilber scheinen ebenfalls solche Salze zu existiren. Wenigstens führte ein auf dieselbe Weise, wie bei den Bleisalzen angestellter Versuch zu einem Salze, welches nach der Formel ($16 \text{AgNO}^6 + 8 \text{AgJ}$) + HgNO^6 zusammengesetzt ist.

Ob auch andere, den Bleisalzen analog zusammengesetzte Salze von anderen Metallen existiren, muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben. Jedenfalls spielen diese Salze in der Photographie eine bedeutende Rolle, da sie sehr lichtempfindlich sind, und verdienen schon mit Rücksicht auf diesen Punkt eine weitere Beachtung und Untersuchung.