

tropische Form zurückzuführen ist, hängt von dem gebrauchten reducirenden Agens ab, so dass nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob es in der Verbindung in seiner gewöhnlichen oder allotropen Form vorhanden ist. Diese allotropischen Silberformen sind von dem normalen Silber sowohl durch Farbe, als auch andere Eigenschaften und Reactionen weit verschieden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sie einen viel activeren Silberzustand haben, von welchem das gewöhnliche normale Silber eine polymerisirende Form sein mag. Aehnliches ist schon bei anderen Metallen, wie Kupfer, Blei, beobachtet worden. Es ist in letzter Zeit viel über die Ergebnisse der Reduction von Silberverbindungen geschrieben worden, und berichten wir hier das Wichtigste davon:

Die erste experimentelle Arbeit war von Faraday, aber sein Resultat erwies sich als eine Mischung. Die nächste war die wohlbekannte Abhandlung von Wöhler vom Jahre 1839. Er hat, was keinem anderen Chemiker seit dieser Zeit gelungen ist, das reine Citrat von Hemioxydsilber erhalten. Nach Wöhler kommt von Bibra, welcher nach ersterer Methode ein ähnliches Citrat erhielt; er fand aber eine sehr abweichende Constitution für das entsprechende Chlorid.

1882 veröffentlichte Pillitz zwei Abhandlungen. Er bestritt die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Ag_4O , da nach der Valenzlehre eine solche Verbindung nicht möglich wäre. Dieser Grund wird jedoch hinfällig, wenn man in Betracht zieht, dass die Existenz von Verbindungen wie K_2Cl von Rose, Kirchhoff und Bunsen unzweifelhaft nachgewiesen ist.

Der Erste, welcher Wöhler's Hemiverbindungen entgegentrat, scheint Dr. Spencer Newbury gewesen zu sein. Er hält es für unmöglich, Ergebnisse von constanter Zusammensetzung zu bekommen. Die von Wöhler genommene rothe Lösung von Silbernitrat hält er für eine Suspension fein vertheilten Silbers. Dasselbe fand Muthmann. Doch kann ich Muthmann's Resultate nicht anerkennen, denn eine Substanz, welche nicht durch einen Dialysator geht, zeigt nur, dass sie collodatisch ist, und ist noch kein Beweis, dass sie nicht in Lösung ist.

Wöhler's Process wurde dann zunächst von Bailey und Foster wiederholt, welche zu dem Entschluss kamen, dass kein Hemioxydcitrat gebildet wird, und dass man Wöhler's Ergebnisse verlassen müsse.

Von der Pfordten bemühte sich, Hemiverbindungen von Silber durch Einwirkung auf Nitrate mit einer alkalischen Lösung von weinsaurem Natron und auch mit Phosphorsäure zu erhalten. Seine Bestimmungen machte er volumetrisch. Dieselben begründeten sich auf die Meinung, dass eine Permanganat-Lösung, angesäuert mit Schwefelsäure, Hemioxydsilber lösen würde, aber nicht metallisches Silber.

Bevor ich seine Schrift erhielt, hatte ich gefunden, dass Schwefelsäure im Stande ist, auf fein vertheiltes normales Silber einzuwirken und eine kleine aber nachweisbare Menge zu lösen. Die von der Pfordten'schen Resultate waren dadurch gänzlich widerlegt.

In seiner letzten Schrift verlässt dieser Chemiker seine Ansichten betreffs Existenz von Silberhemioxyd, so dass jetzt die Bildung von Ag_4O von Niemand mehr angenommen wird.

Die durch von der Pfordten erhaltenen Reductions-Producte unterscheiden sich sehr von den von mir durch zwei entscheidende Reactionen gefundenen:

1) Keins seiner Producte war mit Quecksilber zu amalgamiren, während die meinigen schnell amalgamirten.

2) Keins meiner Producte gab bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure die geringste Gasentwicklung, während bei ihm das Gegentheil stattfindet.

Im Jahre 1886 nahm ich das Studium der Reduction von Silberproducten in Verbindung mit dem der Protosalze auf. Ich begann mit Wöhler's Methode, gab dieselbe aber nach einigen Versuchen auf, da sie keine Resultate gab.

Mehr wurde ich befriedigt von den Reactionen, welche ich im März 1886 fand, und welche ich noch gebrauche, nämlich die Reduction von Silbercitrat