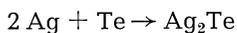


**Silber(I)-tellurid  $\text{Ag}_2\text{Te}$** 

215,74 127,60 343,34

Die Darstellung von  $\text{Ag}_2\text{Te}$  erfolgt durch Überleiten von Te-Dampf über Ag. Als Trägergas dient  $\text{N}_2$ ; Reaktionstemperatur  $470^\circ\text{C}$ . Das Überleiten des Te-Dampfes soll in langsamem Strom erfolgen, d. h. es soll nicht mehr Te dem Reaktionsraum zugeführt werden, als jeweils mit dem Ag reagieren kann. Die Anordnung ist die gleiche wie bei der Darstellung von  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Die Umwandlung von 3 g Ag erfordert 72–96 h. Ein Überschuß von Te wird durch Erhitzen im Hochvakuum bei  $500\text{--}540^\circ\text{C}$  entfernt. Man erhält gut kristallisierte Präparate.

Andere Darstellungsmöglichkeit:

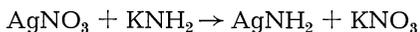
Erhitzen von Ag in einem Porzellantiegel in Te-Atmosphäre unter Luftausschluß [*P. Rahlfs*, Z. Physik. Chem. (B) **31**, 157 (1936)].

**Eigenschaften:**

Schwarzgraue, kristalline Substanz. D ( $20^\circ\text{C}$ ) 8,35. Umwandlungsp.  $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$  (monoklin, RG  $\text{P2}_1/\text{c}$ ;  $a = 8,09$ ,  $b = 4,48$ ,  $c = 8,96 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 123^\circ 20'$ )  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  (kubisch)  $149,5^\circ\text{C}$ . Bildungsenthalpie  $\Delta H_{298}^0 -20,9 \text{ kJ/mol}$ .

**Literatur**

O. Höningsschmid, Z. Anorg. Allgem. Chem. **214**, 281 (1933).

**Silberamid  $\text{AgNH}_2$** 

169,88 55,12 123,89 101,11

Bei der Einwirkung von  $\text{KNH}_2$  auf  $\text{AgNO}_3$ , beide gelöst in flüssigem  $\text{NH}_3$ , bildet sich  $\text{AgNH}_2$ . Zweckmäßig läßt man in einem Zweischenkelrohr (vgl. Abb. 321) die Lösung von  $\text{KNH}_2$  in überschüssige  $\text{AgNO}_3$ -Lösung einfließen, wobei sich das  $\text{AgNH}_2$  ausscheidet.

**a)  $\text{KNH}_2$** 

Man stellt zuerst in dem Schenkel *B* aus K-Metall und  $\text{NH}_3$  das  $\text{KNH}_2$  her. Hierzu wird zuerst die Öffnung *c* mit einer Quelle für völlig trockenes  $\text{NH}_3$  verbunden und die ganze Apparatur durch Hindurchleiten von  $\text{NH}_3$  und durch Erhitzen getrocknet. Man verschließt dann *a* vorübergehend mit einem Stopfen und führt im  $\text{NH}_3$ -Strom bei *b* oxidfreies K mit einigen Milligramm schwammförmigem Pt als Katalysator ein, schmilzt bei *b* ab und verbläst zu einer druckfesten Kuppe, wobei man durch kurzzeitiges Verschließen und Öffnen von *a* mit dem Finger die zum Aufblasen erforderlichen Druckdifferenzen erzeugt. In den Schenkel *A* bringt man nun das  $\text{AgNO}_3$ , trocknet im  $\text{NH}_3$ -Strom und verschließt *A* bei *a* durch Abschmelzen und Verblasen, wobei man den erforderlichen Druck durch Entfernen des Kükens von Hahn *h* und Verschließen der beiden entstandenen Öffnungen mit dem Finger reguliert. Schenkel *B* wird sodann in Eiswasser gestellt und mit  $\text{NH}_3$  durch Kondensieren zu etwa  $\frac{1}{4}$  gefüllt. 1 g K verwandelt sich bei Anwesenheit von Pt in 15 min in  $\text{KNH}_2$ . Nach Reaktionsende wird der gebildete  $\text{H}_2$  durch den Hahn *h* hinausgelassen.

**b)  $\text{AgNH}_2$** 

Man löst in gleicher Weise das im Schenkel A befindliche  $\text{AgNO}_3$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  und füllt sodann beide Schenkel zur Hälfte mit flüssigem  $\text{NH}_3$ . Die homogen gewordenen Lösungen vereinigt man, indem man die  $\text{KNH}_2$ -Lösung in die  $\text{AgNO}_3$ -

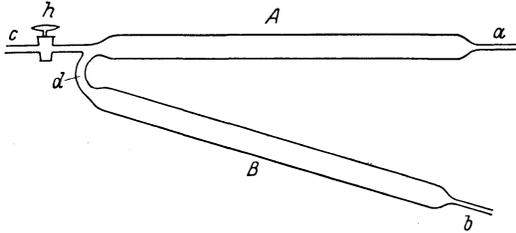


Abb. 321 Darstellung von Silberamid

Lösung hereinfließen läßt. Der ausfallende Niederschlag von  $\text{AgNH}_2$  setzt sich gut ab und wird durch Dekantieren mit flüssigem  $\text{NH}_3$  gereinigt. Zu diesem Zweck wird das überstehende flüssige  $\text{NH}_3$  in den Schenkel B gegossen und dann wiederum nach A destilliert (B in lauwarmem Wasser, A in Eiswasser). Der Niederschlag wird mit dem darüber kondensierten  $\text{NH}_3$  gut geschüttelt und absitzen gelassen. Das überstehende flüssige  $\text{NH}_3$  wird wieder nach B gegossen. Dies wird öfters wiederholt. Schließlich wird über dem Niederschlag in A eine hohe Schicht von flüssigem  $\text{NH}_3$  kondensiert. Man bringt diesen Schenkel in ein Bad von  $-35^\circ\text{C}$ , um im Innern der Apparatur Atmosphärendruck herzustellen, öffnet den Hahn  $h$  und schmilzt bei  $d$  ab. Das flüssige  $\text{NH}_3$  läßt man durch den Hahn  $h$  langsam ausströmen und evakuiert schließlich zur Entfernung des restlichen  $\text{NH}_3$ .

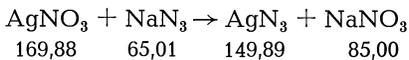
**Eigenschaften:**

Weißer kristalliner Niederschlag, der beim Trocknen zu einer dunklen, teils schwarz gefärbten Masse zusammenschrumpft. Im trockenen Zustand äußerst explosiv. Bei Abkühlung auf  $-190^\circ\text{C}$  verändert sich die Explosivität der Substanz kaum. Lichteinwirkung bewirkt Dunkelfärbung; energiereiche Strahlung (Blitzbestrahlung) bewirkt Detonation.

**Literatur**

E. C. Franklin, Z. Anorg. Allgem. Chem. **46**, 1 (1905).

R. Juza, Z. Anorg. Allgem. Chem. **231**, 121 (1937).

**Silberazid  $\text{AgN}_3$** 

Mit 99,7–99,9proz. Reinheit wird  $\text{AgN}_3$  im Laboratoriumsmaßstab aus verdünnter wäßriger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung durch allmähliche Zugabe wäßriger  $\text{NaN}_3$ -Lösung bei  $60$ – $70^\circ\text{C}$  unter kräftigem Umrühren erhalten. Der Niederschlag wird mit  $\text{H}_2\text{O}$ , danach mit 95proz. Alkohol, anschließend mit absol. Äther gewaschen, getrocknet und über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Exsikkator aufbewahrt.

**Andere Darstellungsmöglichkeiten:**

Langsames Zufügen einer 1proz.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung zu einer 1,5proz. Lösung von  $\text{HN}_3$ , die aus  $\text{NaN}_3$  durch Destillation mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten wird. Freiwaschen von Ag-Ionen [F. V. Friedländer, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1945 (1918); Th. Curtius, Ber. **23**, 3027 (1890)].

Fällung aus einer kalt gesättigten Lösung von  $\text{AgNO}_3$  mit Hydrazinsulfat [A. Angeli, *Atti dei Linc.* **2**, 569 (1893)].

#### Eigenschaften:

Farblose Kristallnadeln. Äußerst explosiv, empfindlich gegen Schlag und Erhitzen. Bei Lichteinwirkung allmähliche Dunkelfärbung. Erweichungstemperatur  $250^\circ\text{C}$ , vollständiges Schmelzen erst bei  $300^\circ\text{C}$  zu einer silbrig erscheinenden Flüssigkeit (Zers.); rasches Erhitzen auf  $300^\circ\text{C}$  bewirkt Explosion. Kristallstruktur rhombisch-pseudotetragonal (RG Ibam;  $a = 5,6$ ,  $b = 5,9$ ,  $c = 6,0 \text{ \AA}$ ). Bildungsenthalpie  $\Delta H_{298}^0 + 279,5 \text{ kJ/mol}$ .

#### Literatur

A. Stettbacher, *Explosivstoffe* **2**, 1 (1954). A. D. Joffe, *Proc. Roy. Soc. (London)* A **208**, 188 (1951).

### Silbernitrid $\text{Ag}_3\text{N}$

Frischgefälltes, noch feuchtes  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird in wenig überschüssiger, konzentrierter wäßriger  $\text{NH}_3$ -Lösung gelöst. Die Lösung wird filtriert, und man läßt sie in einen etwa 200fachen Volumen-Überschuß von absol. Alkohol einfließen. Unter schwacher Wärmeentwicklung entsteht innerhalb kurzer Zeit eine dunkle Trübung, die sich später als schwarzer Niederschlag absetzt. Das feinkristalline Produkt wird durch mehrmaliges Waschen und Dekantieren mit absol. Alkohol gereinigt. Nach dieser Methode erhält man eine reine Substanz.

Die Explosionsempfindlichkeit von  $\text{Ag}_3\text{N}$  wird verringert, wenn bei der Darstellung Gelatine als Schutzkolloid in die Reaktionslösung gegeben wird. Die Explosionsgefahr wird erhöht durch Erwärmen des Reaktionsgemisches, Verwendung konzentrierter Lösungen sowie durch Unebenheiten des Gefäßes.

Andere Darstellungsmöglichkeit:

Ein durch geringe Mengen  $\text{AgCl}$  und  $\text{Ag}$  verunreinigtes Produkt erhält man durch Versetzen einer konz. ammoniakalischen  $\text{AgCl}$ -Lösung mit  $\text{KOH}$ , bis die  $\text{NH}_3$ -Entwicklung aufhört [H. Hahn u. E. Gilbert, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **258**, 77 (1949)].

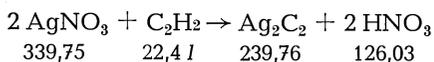
#### Eigenschaften:

Formelgewicht 337,62. Schwarze Flocken, d. u. U. schwarzglänzend kristallin aussehen. Schwerlöslich in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , löslich in verd. Mineralsäuren unter Zersetzung; mit konz. Säuren erfolgt explosionsartige Reaktion. Langsame Zersetzung beginnt an der Luft bei  $25^\circ\text{C}$ ; bei  $165^\circ\text{C}$  explosionsartiger Zerfall. Sehr empfindlich gegen mechanische Einflüsse auch im feuchten Zustand. Kristallstruktur kubisch-flächenzentriert. D ( $19^\circ\text{C}$ ) 9,0. Bildungsenthalpie  $\Delta H_{298}^0 + 199,1 \text{ kJ/mol}$ .

#### Literatur

J. Eggert, *Sci. Ind. Phot.* **24**, 377 (1953). J. K. Luchs, *Phot. Sci. Enf.* **10**, 334 (1966).  
J. Berchtold, Dissertation, E. T. H. Zürich 1954, S. 21, 40.

### Silberacetylid $\text{Ag}_2\text{C}_2$



Ein rascher Strom  $\text{C}_2\text{H}_2$  wird durch eine 0,1 N Silberperchloratlösung geschickt, die 10% konz. Ammoniak (D 0,910) enthält. Sich bildende Klumpen werden durch

Rühren zerschlagen. Der Niederschlag wird zentrifugiert und mit  $C_2H_2$ -gesättigtem Wasser gewaschen. Er wird im Vakuum über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Da Explosionen besonders beim Trocknen im Vakuum sehr häufig auftreten (etwa bei jedem zehnten Ansatz), ist es ratsam, keine größeren Ansätze als bis zu zwei Millimol durchzuführen.

Mit  $AgNO_3$  bildet  $Ag_2C_2$  die Additionsverbindungen  $Ag_2C_2 \cdot AgNO_3$  oder  $Ag_2C_2 \cdot 6 AgNO_3$ , die als farblose, kristalline Produkte ausfallen, wenn man bei Raumtemperatur  $C_2H_2$  in wäßrige  $AgNO_3$ -Lösung einleitet [*J. A. Shaw u. E. Fischer, J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2745 (1948)].

#### Eigenschaften:

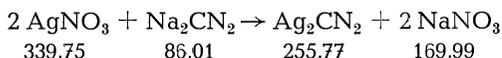
Amorpher, weißer, lichtempfindlicher Niederschlag, der bei Schlag und Wärme sehr leicht zu Detonationen neigt. Die Verpuffungstemperatur ist von der Aufheizung abhängig (Lit.-Angaben: 143–187 °C). In Wasser und Lauge hydrolytische Zersetzung.

#### Literatur

J. Eggert, *Z. Elektrochemie* **24**, 750 (1918).

R. Vestin u. E. Ralf, *Acta Chem. Scand.* **3**, 101 (1949).

### Silbercyanamid $Ag_2CN_2$



Zu einer Natriumcyanamidlösung wird eine neutralisierte Silbernitratlösung hinzugegeben. Der tiefgelbe Niederschlag wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit 1 N Ammoniaklösung wieder ausgefällt, abfiltriert, gewaschen und bei 130 °C rasch getrocknet.

Andere Darstellungsmöglichkeit:

Aus  $CaCN_2$  mittels  $HNO_3$  freigesetztes  $H_2CN_2$  wird mit ammoniakalischer Silbernitratlösung behandelt [*A. Chrétien u. B. Woringer, C. R. Acad. Sci., Paris* **232**, 1114 (1951)].

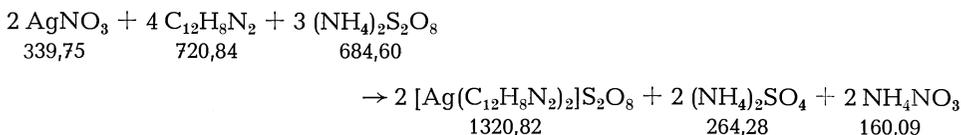
#### Eigenschaften:

Gelbes Pulver. Löslich in KCN nach  $Ag_2CN_2 + 4 KCN \rightarrow 2 K[CN]_2 + K_2CN_2$ , sowie in verdünnten Säuren; schwerlöslich in  $H_2O$ , organ. Solvenzien. Lichtunempfindlich. Beim schnellen Erhitzen Explosion bei 470 °C. Kristallstruktur monoklin. D (20 °C) 5,96.

#### Literatur

S. K. Deb u. A. D. Joffe, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 106 (1959).

### o-Phenanthrolin-silber(II)-peroxodisulfat $[Ag(phen)_2]S_2O_8$



Fügt man zu einer Lösung von  $AgNO_3$  die doppelt molekulare Menge einer wäßrigen Lösung von o-Phenanthrolin, dann fällt ein farbloser, gallertartiger Niederschlag aus, der nach Zusatz einer konzentrierten Lösung von  $(NH_4)_2S_2O_8$  rasch rot-