ANNALEN DER PHARMACIE.

XXX. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber das Verhalten einiger Silbersalze in Wasserstoffgas; von *F. Wöhler*.

Bei Untersuchungen über die eigentliche Zusammensetzung der Honigsteinsäure machte ich die Beobachtung, daß das Silbersalz dieser Säure, bei 100° der Einwirkung von reinem Wasserstoffgas ausgesetzt, seine weiße Farbe sehr rasch in eine schwarze umänderte und nachher mit einer intensiv braungelben Farbe in Wasser löslich war. Es wurde dabei etwas Wasser gebildet und das Salz erlitt einen Gewichtsverlust, welcher dem halben Sauerstoffgehalt des Oxyds entsprach. Die braune Auflösung des veränderten Salzes war stark sauer und setzte nach kurzer Zeit einen Spiegel von metallischem Silber ab, indem sie sich entfärbte und hierauf das gewöhnliche farblose Silbersalz in freier Säure aufgelöst enthielt.

Es war klar, daß dieses Verhalten auf der Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe des Silbers beruhen mußte; durch Untersuchung des Verhaltens noch anderer Silbersalze hat sich dies vollkommen bestätigt, und es ist dadurch die

2 Wähler, über das Verhalten einiger Silbersalze

schon von Faraday vermuthete Existenz eines Silberoxyduls $= \text{Ag}_2\text{O}$ mit Gewissheit nachgewiesen worden. *) Die meisten Silbersalze, namentlich die mit organischen Säuren, scheinen sich analog zu verhalten, und die Kenntniß dieses Umstandes kann auch in sofern von Interesse seyn, als er vielleicht in manchen Fällen bei Bestimmungen des Wasserverlustes, den organische Substanzen in Verbindung mit Silberoxyd beim Erhitzen erleiden, in Betracht kommen könnte.

Unter den übrigen von mir versuchten Silbersalzen zeigte sich die Veränderung am deutlichsten und vollständigsten beim citronsauren Silberoxyd. Bei 100° , einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas ausgesetzt, wird es sehr rasch durch seine ganze Masse hindurch dunkelbraun. Selbet schon bei gewöhnlicher Temperatur fängt die Veränderung an. Es ist nun ein Gemenge von citronsaurem Silberoxydul und freier Citronensäure. Von 2 Atomgewichten Oxydsalz gelit die Hälfte des Sauerstoffs vom Silberoxyd als Wasser weg, es bildet sich Ag_2O , welches mit der einen Hälfte der Säure verbunden bleibt, während die andere frei wird. Auf einem Filtrum zieht Wasser die freie Säure aus, und sobald diese anfängt entfernt zu seyn, löst sich das Oxydulsalz mit tiefer Portweinfarbe in dem reinen Wasser auf. In trockenem Zustand ist das ausgewaschene Oxydulsalz ein dunkelbraunes Pulver. Beim Erhitzen zersetzt es sich mit schwächerer Verpuffung als das weisse Oxydsalz. Es hinterläßt dabei $\frac{76}{100}$ Proc. metallisches Silber, was die Menge ist, die nach der Formel $\text{Ag}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ zurückbleiben muß.

Das Oxydulsalz ist in Wasser nur langsam löslich. Wird die tief rothe Auflösung gekocht, so wird sie unter schwacher

*) Faraday erhielt sein Silberoxydul dadurch, daß er eine Auflösung des Oxyds in Ammoniak der Luft aussetzte. Ich lasse es dahin gestellt seyn, ob die von ihm beschriebene Substanz wirklich Silberoxydul war (Annal. de Chim. et de Phys. T. IX.).

Gasentwicklung allmählig zersetzt, sie nimmt eine eigenthümliche, gelblich grün und blau schillernde Farbe an, setzt später metallisches Silber ab und wird farblos. In Ammoniak löst sich das braune Oxydulsalz mit einer ebenfalls sehr intensiven rothgelben Farbe leicht auf. Beim Erhitzen erleidet die Auflösung eine ähnliche Zersetzung wie die vorhergehende. Zuweilen bekleiden sich dabei die Wände des Gefäßes mit einem glänzenden, fast vollkommen goldfarbenen metallischen Spiegel, der, wie fein vertheiltes Gold, mit schön grüner Farbe durchscheinend ist. Beim Erhitzen wird die Substanz in weißes, metallisches Silber verwandelt. Ich gedenke sie noch näher zu untersuchen.

Aus der rothen Auflösung des Silberoxydulsalzes fällt Kali, unter Entfärbung derselben, ein schwarzes, schweres Pulver. Man erhält es auch durch unmittelbare Zersetzung des trocknen Salzes mit Kalilösung. Es bleibt nach dem Trocknen schwarz, nimmt durch Druck vollkommenen, dunklen Metallglanz an, und wird beim Erhitzen, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, zu weißem Silber. Es scheint das reine Silberoxydul zu seyn. Indessen ist es eigentlich nur die bestimmte schwarze Farbe, die dafür spricht; denn seinem Verhalten nach könnte es eben so gut ein in dem Abscheidungsmoment aus dem Oxydul entstandenes inniges Gemenge von Silberoxyd und metallischem Silber seyn. Mit Säuren zerfällt es sogleich in Metall und Oxydsalz; eben so mit Ammoniak. Von Chlorwasserstoffsäure wird es in eine braune Substanz verwandelt, die entweder das dem Oxydul proportionale Chlorür, oder ebenfalls nur ein Gemenge von Silber und gewöhnlichem Chlorsilber ist. Man erhält es auch, als einen braunen, sich rasch ansammelnden Niederschlag, durch Fällung der rothen Auflösung des citrönsauren Oxydulsalzes mit Salzsäure. Durch Druck nimmt es Metallglanz an. Bis zu der Temperatur erhitzt, wobei Chlorsilber schmilzt, sintert

4 *Liebig, Untersuchung der Mineralquellen zu Soden etc.*

es nur zusammen, wird gelb, und ist jedenfalls alsdann ein Gemenge von Silber und gewöhnlichem Chlorür geworden. Mit Ammoniak, und selbst mit einer concentrirten Salmiaklösung, zerfällt das braune Chlorsilber in sich auflösendes gewöhnliches Chlorür und in zurückbleibendes Metall.

Oxalsaures Silberoxyd, bei 100° der Einwirkung von Wasserstoffgas ausgesetzt, wird hell bräunlich gelb; aber die Zersetzung scheint bei dieser Temperatur nur partiell zu bleiben. Bei 140° wurde es braun und zugleich entstand eine sehr heftige Explosion. *Bernsteinsaures Silberoxyd* wird bei 100° in Wasserstoffgas citrongelb. Bei etwas höherer Temperatur sublimirt die Hälfte der Bernsteinsäure davon ab. Das so gebildete gelbe bernsteinsaure Silberoxydul ist in Wasser unlöslich. *Reines Silberoxyd* wird in Wasserstoffgas genau bei 100° zu Metall reducirt.

Untersuchung der Mineralquellen zu Soden und Bemerkungen über die Wirkung der Salze auf den Organismus; von *Justus Liebig*.

In neuerer Zeit sind Salzbäder und Soolen zur Heilung mannigfaltiger Krankheitsformen mit so ausgezeichnet günstigem Erfolg in Anwendung gekommen, daß die Frage über die allgemeine Wirkungsweise dieser Wasser wohl verdient, einer Discussion unterworfen zu werden. Von einem Chemiker ausgehend kann sich diese natürlicher Weise nur auf eine Zurückführung dieser Wirkungsweise auf physikalische oder chemische Beobachtungen beschränken, indem die Auf-