Gasen vollkommen sicher wäre, und die Gröſsen m , s , k , w alle vier bestimmt hätte, was immer gut seyn möchte, würde man doch, *allgemein gesprochen*, durch das Resultat der Analyse allein keine absolute Gewiſſheit erhalten, daſs die vorausgesetzten Gase auch wirklich in dem zerlegten Gemenge vorhanden waren. *P.*

IX. Ueber das Verhalten einiger Silbersalze im Wasserstoffgas.

(Aus einem Briefe des Prof. Wöhler an den Herausgeber.)

— Bei einigen Untersuchungen über die eigentliche Zusammensetzungsweise 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 rothgelben Farbe in Wasser löslich war. Es wurde hierbei etwas Wasser gebildet, und das Salz erlitt einen Gewichtsverlust, der 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 der freien Säure aufgelöst enthielt.

Dieses Verhalten deutete mit groſser Wahrscheinlichkeit darauf hin, daſs bei der Einwirkung von Wasserstoffgas auf das Silberoxydsalz dieses zu einem Oxydulsalz reducirt worden sey, eine Vermuthung, die ich bei Untersuchung des Verhaltens noch anderer Silbersalze vollkommen beſtätigt fand, und wodurch also die Existenz eines *Silberoxyduls*, = Ag , mit Bestimmtheit nachgewiesen worden ist. Die meisten Silbersalze, nament-

lich die mit organischen Säuren, scheinen sich ähnlich zu verhalten, und die Kenntniss dieses Umstandes könnte vielleicht auch in manchen Fällen bei Bestimmung des Wasserverlustes, den organische Substanzen in Verbindung mit Silberoxyd erleiden, in Betracht kommen.

Unter den übrigen Silbersalzen, die ich auf diese Weise näher untersucht habe, zeigte sich die Veränderung am deutlichsten beim *citronensauren* Silberoxyd. Bei 100° einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas ausgesetzt, wird es sehr rasch durch seine ganze Masse hindurch dunkelbraun. Die Wirkung fängt, wie auch beim honigsteinsauren Salz, selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur an. Es ist nun ein Gemenge von citronensaurem Oxydulsalz und freier Citronensäure. Von 2 Atomgewichten Oxydsalz geht 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. Wasser zieht die freie Säure aus, und sobald diese grosentheils entfernt ist, fängt das Oxydulsalz an sich mit tiefer Portweinfarbe in dem reinen Wasser aufzulösen. In trockenem Zustande ist dieses Salz ein schwarzbraunes Pulver. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter viel schwächerer Verpuffung als das weisse Oxydsalz. Es hinterlässt dabei 76 Procent metallisches Silber, was die Menge ist, die nach der Formel $\text{AgC}^+\text{H}^+\text{O}^+$ zurückbleiben muss.

Wird die rothe Auflösung des Oxydulsalzes gekocht, so wird sie unter schwacher Gasentwicklung allmählig zersetzt, sie nimmt eine eigenthümliche, gelblichgrüne und blauschillernde Farbe an, setzt später metallisches Silber ab und wird farblos. In Ammoniak löst sich das braune Oxydulsalz mit einer ebenfalls sehr intensiven rothgelben Farbe 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, me-

tallischen Ueberzuge, der, wie fein vertheiltes Gold, mit schön grüner Farbe durchscheinend ist. Beim Erhitzen wird diese Substanz in weißes metallisches Silber verwandelt.

Aus der rothen Auflösung des Silberoxydulsalzes fällt Kali, unter Entfärbung derselben, ein vollkommen schwarzes, schweres Pulver. Man erhält es auch durch unmittelbare Zersetzung des trocknen Salzes mit Kalilösung. Es bleibt nach dem Trocknen schwarz, nimmt durch Druck vollkommen dunkeln Metallglanz an, und wird beim Erhitzen, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, zu weißem Silber. Die bestimmte schwarze Farbe scheint dafür zu sprechen, daß es das reine Silberoxydul ist. 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 sie auch, als einen braunen, käsigen, sich rasch ansammelnden Niederschlag, durch Fällung der rothen Auflösung des citronensauren Oxydulsalzes mit Salzsäure. Durch Druck nimmt sie Metallglanz an. Bis zu der Temperatur erhitzt, wobei Chlorsilber schmilzt, sintert sie nur zusammen, wird gelb, und ist jedenfalls alsdann ein Gemenge von Silber mit gewöhnlichem Chlorsilber geworden. Mit Ammoniak, und selbst mit einer concentrirten Salmiaklösung, zerfällt das braune Chlorür sogleich in sich auflösendes Chlorsilber und in zurückbleibendes Metall.

Oxalsäures 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, gleich darauf aber entstand eine sehr heftige Explosion. *Bernsteinsaures Silberoxyd* wurde bei 100° in Wasserstoffgas citrongelb. Bei etwas höherer Temperatur sublimirte die Hälfte der Bernsteinsäure davon ab. Das so gebildete bernsteinsaure Silberoxydul ist in Wasser unlöslich. *Reines Silberoxyd* wird in Wasserstoffgas genau bei 100° zu Metall reducirt.

X. Ueber die Schwärzung des salpetersauren Silberoxyds durch Licht.

Auf der letzten Versammlung britischer Naturforscher, zu New-Castle, theilte Hr. Scanlan folgende Erfahrung mit. Er nahm zwei Stangen von ganz reinem gegossenem salpetersaurem Silberoxyd, so wie sie unmittelbar aus der Form gekommen waren, wickelte die eine in Papier, und brachte die andere, mittelst eines Glasstabes, in eine Glasröhre, die er darauf vor dem Löthrohr vorsichtig zuschmolz, so daß durchaus keine Berührung mit organischen Substanzen stattfand. Nach drei Tagen wickelte er die erste Stange aus dem Papier, und schloß sie ebenfalls hermetisch in eine Glasröhre. Darauf legte er beide Röhren im Sonnenschein. Die mit Papier in Berührung gewesene Stange schwärzte sich schon nach einer halben Stunde, die andere aber war noch nach sechs Wochen vollkommen weiß ¹⁾. Hieraus erhellt, daß salpetersaures Silberoxyd, bei ganzlichem Ausschluss organischer Substanzen (die immer, wie Schwefelwasserstoff zuweilen, in der Luft vorhanden sind) vom Licht nicht geschwärzt wird. (*Athenaeum*, No. 565 p. 597.)

1) Ich selbst sah sie bei Hrn. Scanlan.